

N° d'ordre :

THÈSE

présentée à la

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Bernard LE NEINDRE

SUJET de la THESE : Contribution à l'étude expérimentale de la conductivité thermique de quelques fluides à haute température et à haute pression.

Soutenue le 17 Juin 1969 devant la commission d'examen

M. R. LUCAS.....Président

MM. R. VICHNIEVSKY.. }
P. JOHANNIN..... } Examineurs

B. VODAR.....Invité

PARIS 1969

N° d'ordre :

THÈSE

présentée à la

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Bernard LE NEINDRE

SUJET de la THESE : Contribution à l'étude expérimentale de la conductivité thermique de quelques fluides à haute température et à haute pression.

Soutenue le 17 Juin 1969 devant la commission d'examen

M. R. LUCAS..Président

MM. R. VICHNIEVSKY.. }
P. JOHANNIN..... } Examineurs

B. VODAR.....,Invité

PARIS 1969



UNIVERSITE DE PARIS
FACULTE DES SCIENCES DE PARIS
PROFESSEURS

JANVIER 1967

Le Doyen M. ZAMANSKY

GRASSE	T Evolution des êtres organisés	Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique
PREVOST	T Chimie organique	THELLIER	T Physique du Globe
WYART	T Minéralogie & cristallographie	PONCIN	T Mécanique générale
TEISSIER	T Zoologie	DUBREIL	T Arithmétique & Théorie des nombres
AUGER	T Physique quantique & relativité		
MONNIER	T Physiologie générale		
PIVETEAU	T Paléontologie	CAGNIARD	T Géophysique appliquée
ROCARD	T Physique E.N.S.	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
CARTAN	T Mathématiques E.N.S.	CUVILLIER	T Micropaléontologie
LAFFITTE	T Chimie générale		
N L....	T Géométrie supérieure	TRILLAT	Microscopie & diffraction électronique
COULOMB	T Physique du globe	WIEMANN	T Chimie organique & structurale
		VASSY	T Physique de l'atmosphère
CHRETIEN	T Chimie minérale	DESTOUCHES	T Théorie physique
BOCQUET	T Zoologie	AMIEL	T Chimie générale
KASTLER	T Physique E.N.S.		
EPHRUSSI	T Génétique	J.P. MATHIEU	T Physique optique
GAUTHERET	T Biologie végétale CPEM	COUTEAUX	T Cytologie
LUCAS R.	Recherches physiques	CHOQUET	T Théorie des fonctions & topologie
THOMAS A.	T. Biologie	FELDMANN	T Biologie végétale marine
MORAND	T Physique enseignement	JOST	T Physiologie comparée
SOLEILLET	T Physique CPEM	FORTET	T Calcul des probabilités & physique mathématiques
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	SCHWARTZ	T Calcul différentiel & intégral
DRACH	T Biologie maritime	EHOUARD	T Physiologie végétale
QUENEY	T Météorologie & dynamique de l'atmosphère	MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)
GALLIEN	T Embryologie	BRELOT	T Analyse supérieure

EICHHORN	T Botanique	NORMANT	T Synthèse organique
BENARD	T Chimie appliquée	YVON	T Théories physiques
DUGUE	T Statistique mathématique	COTTE	T Physique électricité
SOULAIRAC	T Psychophysiologie	DUBOIS J.E.	T Chimie organique physique
ULRICH	T Physiologie végétale appliquée	LAMOTTE	T Zoologie E.N.S.
KIRRMANN	T Théories chimiques	OLMER	T Energétique générale
CHADEFAUD	T Botanique	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutri- tion	BARCHEWITZ	T Chimie physique
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	BROSSEL	T Physique atomique
DEVILLERS	T Anatomie comparée	BUSER	T Physiologie comparée
EHRESMANN	T Topologie algébrique	CAMUS	T Physiologie végétale
FRANÇON	T Physique SPCN	CURIEN	T Minéralogie & cristallo- graphie
GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique	POSSOMPES	T Zoologie
GODEMENT	T Mathématiques MCP	FULLMANN	T Chimie quantique
PISOT	T Technique mathématiques de la physique	TEILLAC	T Physique nucléaire & ra- dioactivité
ROCH	T Géologie	VILLE	T Econométrie
SCHATZMANN	T Astrophysique	PREYMAN	T Recherches physiques
TERMIER	T Géologie générale	ROLLET	T Chimie minérale
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	Mlle JOSIEN	T Chimie SPCN
LENNUIER	T Physique M.G.P.	CHEVALLEY	T Géométrie algébriques & théorie des groupes
ROUTHIER	T Géologie appliquée	GERMAIN	T Mécan. Théo. des fluides
Mme TONNELAT	T Physique théorique	LUCAS G.	T Géologie
DIXMIER	T Mathématiques M.P.C.	ALLARD	T Chimie physique
SOUCHAY	T Chimie générale	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales
AIGRAIN	T Electrotechnique	BRICARD	T Météorologie
BRUSSET	T Chimie systématique	Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie
LEVY	T Physique théorique des hautes énergies	M. JULIA	T Etude des molécules na- turelles complexes
Mme CHAIX	T Chimie biologique	MAGAT	T Physico-chimie des rayon- nements
Mme HUREL PY	T Biologie végétale CPEN	MONOD	T Chimie du métabolisme
PANNETIER	T Chimie générale I		

BRUN	T Mécanique des fluides I	DE POSSEL	T Analyse numérique
Mme DUBREUIL	T Mathématiques (Agrégation)	CHARLOT	T Chimie analytique
Mme LELONG	T Mathématiques II E.N.S.	CHATELET	T Chimie CPEM
BELLAIR	T Géologie S.P.C.N.	MATYLER	T Physique SPCN
BOUSSIÈRES	T Radiochimie	AUBOUIN	T Géologie
Mme COUTURE	T Thermodynamique & mécanique	Mme BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire & radioactivité
FRANC	BIOLOGIE animale CPEM	BOUGIS	Biologie végétale marine Villefranche s/mer
SCHNELL	T Botanique tropicale		
STOLKOWSKI	T Physiologie générale	RIGAUDY	T Chimie SPCN
ACHER	T Chimie biologique	COLLONGUES	T Chimie appliquée
BAUDOIN	T Biologie animale CPEM	DUBERT	Biochimie
BEAUMONT	Biologie animale SPCN	NOZIERES	T Physique fondamentale
BLAMONT	Géophysique ionosphère	CADIOT	Chimie organique
BOUREAU	T Botanique	IVANOFF	T Océanographie physique
CURIE D.	Physique MGP	FRANÇOIS	ZOOLOGIE
DURAND DELGA	T Géologie	TALBOT	Génie chimique
HELLER	T Physiologie végétale	Mme NOUGAREDE	Botanique
TORTRAT	T Calcul des probabilités	BRUHAT	T Mathématiques MPC
CAILLEUX	T Géologie SPCN	FOURNET	Electricité générale
MAGNAN	T Physique électricité	DEHEUVELS	T Mathématiques propédeuti- que
DAUDEL	T Mécanique ondulatoire	FURON	T Géologie SPCN
Mme CHOQUET	T Mécanique analytique & mé- canique céleste	Mme GANS	T Génétique
		GENEVES	Biologie végétale CPEM
		HUPE	T Pétrographie
Mlle VEIL	T Physiologie générale	HOLLANDE	T Biologie générale
LWOFF	T Microbiologie	LIONS	T Analyse numérique
SIESTRUNCK	T Mécan. Phys. & expérimentale	MAITTE	T Chimie organique
CABANNES	T Mécanique théorique	NICOLAS	Géologie appliquée
CAIRE	T Géographie physique & géologie dynamique	PANIGEL	Biologie générale
		RAVIER	T Pétrographie
COMOLET	T Mécanique des fluides	MOREL F	T Physiologie comparée
DELLOUE	T Physique de l'exosphère	ROSEAU	T Mécanique théorique des fluides
HOUILLOIN	T Biologie animale	ROUBINE	T Electronique E.S.E.
OLIVIER	T Anthropologie	SILBER	T Chimie CPEM
SAMUEL	T Mathématiques (ENS Jeunes filles)	UEBERSFELD	T Electronique

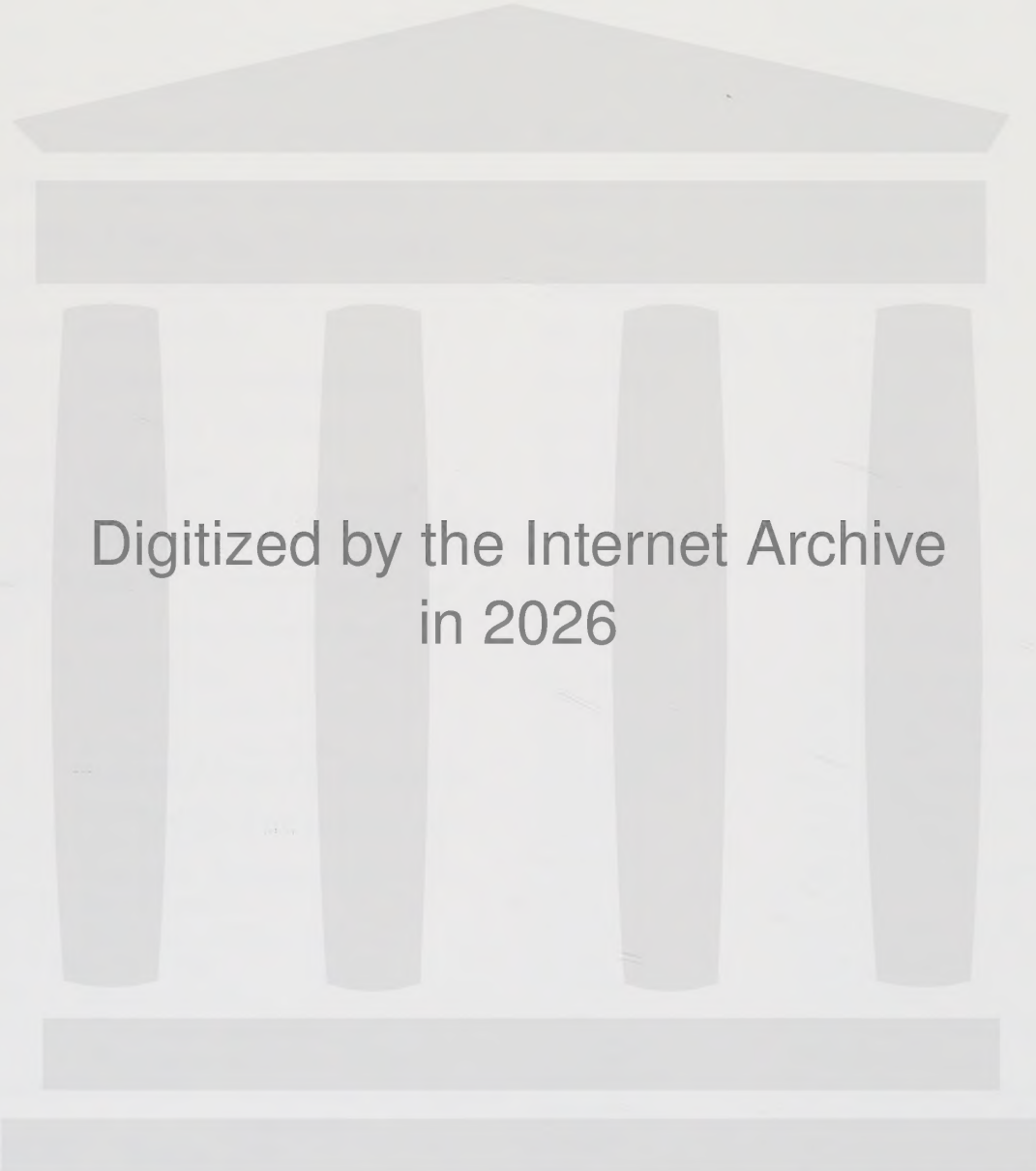
THIRY	T Mécanique céleste	HERVE	T Mathématiques
ABELES	T Physique SPCN	Mme PECKER-WIMEL	T Astrophysique
AMAT	T Thermodynamique		
BALKANSKI	Physique M.P.C.1	TAVERNIER	Physique PC
LE CORRE	T Electricité	DURAND Michel	Biologie animale SPCN
NATAF	T Physique nucléaire & radio-activité	PASCAUD	Physiologie
ECHALIER	Biologie animale CPEM	Mme PETIT	Biologie animale CPEM
BARRAUD	T Physique CPEM	CAGNAC	Electricité
DARS	Géologie structurale & appliquée	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire
CAMEFORT	Botanique (agrégation)	KRASNER	T Mathématiques
VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle	BENZECRI	T Statistiques
SIGWALT	Chimie SPCN	VINH MAU	Physique M.G.P.
BLAQUIERE	Automatique	DUQUESNES	Physique CPEM
BARUCH	Physique propédeutique	SCHUTZENBERGER	T Programmation
ARNOUS	T Physique théorique	TREMILLON	Chimie MPC
SLONINSKI	Génétique	FAYARD	Chimie MPC
MALLIAVIN	T Mathématiques propédeutique	BUVET	Chimie CPEM
GAUDEMAR	Chimie propédeutique	AUTHIER	Minéralogie et cristallographie
BROUSSE	T Mécanique théorique	BONNEFILLE	Electrotechnique
ROSCH	T Astronomie	Mme PUISEUX DAO	Biologie végétale
GUY	T Physique expérimentale	BERGER	T Géométrie supérieure
LAZARD	T Mathématiques MPC	Mlle LIBERMANN	T Mathématiques
MOREL P.	Physique MPC	DEDONDER	T Biologie cellulaire
ARSAC	Programmation	DUFOUR	T Electronique I.U.T.
LEFEBVRE	T Chimie MPC	SCHAAL	Chimie CPEM
BOK	Physique fondamentale	BAUCHOT	Anatomie comparée
CHAPEVILLE	Bi chimie	LANCE	BV CPEM
BENOIT	Physique CPEM	GIRAUD	Botanique E.N.S.
RIO	Chimie CPEM	HULIN	Physique P C
JAUZEIN	Géologie ENS	VIGIER	Génétique
PREVOST G.	Biologie cellulaire	GUERN	Biologie végétale
FAVARD P.	Biologie animale CPEM	SLODZIAN	Physique CPEM
Mme CHARNIAUX-COTTON	Evolution des êtres organisés	LACOMBE	Logique mathématique
Mlle FICINI	Chimie CPEM	TAVLITZKI	Biologie cellulaire
LEQUEUX	Astronomie	ARVIEU	Physique CPEM
COHEN TANNODJI	Physique atomique	TAXI	B.A. CPEM
		COLLENOT	B.A. CPEM
		BASSELIER	Chimie propédeutique
		BADOUAL	Electronique I.U.T.

LE SECRETAIRE GENERAL,

R. POUILLAIN

A Monsieur B. VODAR
Directeur de Recherches au
Centre National de la Recherche
Scientifique

Hommage Respectueux
et reconnaissant



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551519_0017

Notre profonde gratitude va à Monsieur VODAR pour l'accueil bienveillant qu'il nous a réservé dans son laboratoire, et pour les conseils et les conditions favorables qu'il nous a accordées lors de la réalisation de ce travail.

Nous remercions Monsieur le Professeur LUCAS qui malgré ses lourdes charges, a dirigé cette étude et nous a constamment guidé et orienté.

Nous exprimons notre reconnaissance à Monsieur le Professeur VICHNIEVSKY, qui a bien voulu accepter d'être notre parrain au Centre National de la Recherche Scientifique et qui s'est toujours intéressé avec beaucoup de bienveillance à nos travaux.

Nous remercions Monsieur le Professeur JOHANNIN pour l'aide qu'il nous a apportée dans la mise en oeuvre de ces travaux et pour ses judicieuses remarques qui nous ont fourni l'occasion de fructueuses discussions.

Nous remercions Messieurs BOUQUET, BURY, PIOTROWSKY, TUFEU, pour leur contribution à la réalisation de l'appareillage et leur assistance, ainsi que Monsieur DOSTATNI pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée dans la recherche des corrélations

Nous remercions Mesdames GUESNET et ROUMIER qui ont assuré la dactylographie de ce mémoire et tous nos camarades chercheurs, techniciens et ouvriers du Laboratoire des Hautes Pressions.

Ce travail a été rendu possible grâce à l'aide du Centre National de la Recherche Scientifique et a été effectué au Laboratoire des Hautes Pressions, 92 - BELLEVUE.

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
<u>INTRODUCTION</u> -	1
<u>CHAPITRE I</u> -	
DIFFERENTES METHODES DE MESURE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE DES GAZ	7
Généralités	7
<u>I - Les Méthodes stationnaires</u>	9
<u>I-1 - Les méthodes thermiques</u>	
1) La méthode du thermomètre refroidi	10
2) La méthode des plaques parallèles	10
3) La méthode des cylindres coaxiaux	15
4) La méthode des sphères concentriques	20
5) La méthode du fil chaud	22
6) La méthode de la colonne de diffusion thermique	25
7) La méthode de variation de la tension Seebeck d'un semi-conducteur	26
<u>I-2 - Une méthode optique</u>	27
La diffusion de la lumière laser	27
<u>II - Les méthodes non stationnaires</u>	30
<u>II-1 - Méthode à flux gazeux</u>	30
1) Technique de la source ponctuelle	30
2) Technique de la source linéaire	31
3) Méthode de diffusion d'un gaz dans un autre	33
4) Méthode de régime laminaire	34
<u>II-2 - Méthode à flux thermique instantané</u>	35
1) Méthode du fil chauffant en régime variable	35
2) Méthode du cylindre chauffant en régime variable	40
3) Tube de choc	43
<u>III-3 - Méthode de la réponse en fréquence</u>	46

III - <u>Mesure de la conductivité thermique de plasmas</u>	49
<u>Conclusion</u>	51
 <u>CHAPITRE II -</u>	
<u>DISPOSITIF EXPERIMENTAL</u>	
I - Choix d'une méthode de mesure	55
II - Description de la cellule de mesure	56
III - Ensemble haute pression	59
IV - Four et dispositif de régulation	61
 <u>CHAPITRE III -</u>	
<u>ETUDE DES CORRECTIONS APORTEES A NOS MESURES</u>	
<u>ET DES PRINCIPALES SOURCES D'ERREURS</u>	
I - Mesure de la constante géométrique K de la cellule	69
II - Corrections	
II-1 - Corrections sur la puissance	71
1) Correction pour le transfert de chaleur "parallèle"	72
2) Correction pour le transfert de chaleur par radiation Q_r	74
3) Correction pour le transfert de chaleur par convection Q_c	77
4) Correction d'extrémité de la résistance chauffante	79
II-2 - Corrections sur la différence de température	80
1) Effet de l'accommodation à la paroi	80
2) Correction due à la position des thermocouples	81
II-3 - Corrections de la constante de la cellule	82
 <u>CHAPITRE IV -</u>	
CONDUITE D'UNE MESURE DE CONDUCTIVITE THERMIQUE ET	
ESTIMATION DE LA PRECISION DE NOS MESURES	
I - Exemple d'une mesure expérimentale	83
II - Estimation de la précision de nos mesures	84

II-1 - Les erreurs accidentelles	84
II-2 - Les erreurs systématiques	85
1) Erreur due aux impuretés	85
2) Erreur sur la mesure de la pression	85
3) Erreur sur la mesure de la température	86
4) Erreur sur la constante de la cellule	86
5) Erreur sur la puissance effective transmise par conduction	86
6) Erreur sur la différence de température	88

CHAPITRE V -

RESULTATS DES MESURES POUR DIFFERENTS GAZ	90
I - <u>Conductivité thermique de l'argon</u>	91
I-1 - Résultats à la pression atmosphérique	91
I-2 - Résultats à haute pression	92
II - <u>Conductivité thermique de l'hélium</u>	98
III - <u>Conductivité thermique de l'hydrogène</u>	105
IV - <u>Conductivité thermique de l'azote</u>	108
IV-1 - Résultats à la pression atmosphérique	108
IV-2 - Résultats à haute pression	116
V - <u>Conductivité thermique du gaz carbonique</u>	117
V-1 - Résultats à la pression atmosphérique	117
V-2 - Résultats à haute pression	119
VI - <u>Conductivité thermique du méthane</u>	126
VI-1 - Résultats à la pression atmosphérique	127
VI-2 - Résultats à haute pression	132
VII - <u>Conductivité thermique de l'éthane</u>	136

CHAPITRE VI -

COMPARAISON DE NOS RESULTATS AVEC LES THEORIES	137
I - Le gaz dilué	
I-1 - Le gaz monoatomique	137
I-2 - Le gaz polyatomique	149
II - Le gaz modérément dense	163
II-1 - Théories classiques	163
1 - Théorie d'Enskog	163
1-1 - Procédés pouvant être utilisés pour déterminer le covolume b	165

VI

I-2- Comparaison avec la théorie d' Enskog	169
2) Théorie de Rice, Kirkwood, Ross, Swanzig	171
II-2- Développement du viriel du coefficient de conductivité thermique	173
1) Processus de calcul	175
2) Processus d'analyse	177
3) Conclusions	177
4) Analyse de Hanley, Mc Carty, Sengers	180
5) Détermination théorique du premier coefficient du viriel	182
6) Détermination théorique du second coefficient du viriel	182
II-3- Corrélations empiriques	184
1) Développement polynomial	184
2) Représentation de l'excès de conductivité thermique en fonction de	191
III- Le domaine critique	197
IV- L'état liquide	203
<u>CONCLUSION</u> -	204
Légende des figures	205
Références	211

SYMBOLES

- a = diamètre atomique
 a' = coefficient d'accommodation
 $b = \frac{2 \pi n \sigma^3}{3}$ = covolume
 b_λ = 2è coefficient du viriel
 b_λ^* = 2è coefficient du viriel réduit
 $C = e^{\gamma_e} = 1,781$
 c = constante due à la courbure du potentiel
 C_p, c_p = chaleur spécifique à pression constante
 C_v, c_v = chaleur spécifique à volume constant
 D = coefficient d'autodiffusion
 d = diamètre du capillaire
 e = épaisseur de la couche gazeuse
 E = distance entre les thermocouples
 $f = \frac{\lambda M}{\eta C_v}$ = facteur d'Eucken
 f_c = densité de flux de chaleur
 $f_\lambda(T^*)$ = facteur correctif de la conductivité des gaz monoatomiques dilués
 $f_\eta(T^*)$ = facteur correctif de la viscosité des gaz dilués
 Gr = nombre de Grashof
 g' = largeur de la discontinuité de température à la paroi
 $g(\sigma)$ = valeur de la fonction de distribution radiale à la distance σ du centre d'une molécule
 I = intensité du courant
 I' = intensité du rayonnement
 J = constante de Joule
 K = constante de la cellule
 k = constante de Boltzmann
 K_c = coefficient de compressibilité
 l = longueur de la cellule
 M, m = masse atomique
 N = nombre d'Avogadro
 Nu = nombre de Nusselt

VIII

P	= pression
p	= pente
Pe	= Nombre de Peclet
Pr	= Nombre de Prandtl
Q	= Quantité de chaleur transmise par conduction
Q_c	= Quantité de chaleur transmise par convection
Q_p	= perte de chaleur "parallèle"
Q_r	= quantité de chaleur transmise par rayonnement
R	= constante des gaz parfaits
R_a	= Nombre de Rayleigh
R	= Résistance du fil
r	= Rayon de la couche fluide
r_m	= distance correspondant à l'énergie minimum
S	= Surface normale au gradient de température
T	= température
T^*	= kT / ϵ température réduite
T_c	= Température critique
U	= Energie interne
U_i	= Vitesse du flux gazeux
V	= différence de potentiel
V_i	= intensité du champ électrique
v	= volume
W	= puissance émise
Z	= nombre de chocs nécessaires pour l'établissement de l'équilibre entre l'énergie due aux degrés de liberté interne et l'énergie de translation

SYMBOLES GRECS

α_t	=	Coefficient de dilatation du fil
α_{ar}	=	Coefficient de dilatation de l'argent
β	=	$\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ = coefficient de dilatation à pression constante
γ	=	C_p / C_v = rapport des chaleurs spécifiques
γ_e	=	Constante d'Euler
ϵ	=	Paramètre énergétique
ϵ_s	=	Pouvoir émissif de l'argent
ϵ_0	=	Constante diélectrique du vide
ζ	=	Inverse du paramètre de distance de la fonction de corrélation
η	=	Viscosité
θ	=	ΔT = différence de température
Λ	=	Nombre d'onde des fluctuations d'entropie provoquant des fluctuations de densité
λ	=	Conductivité thermique
λ_0	=	1 ^{er} coefficient du viriel
λ_1	=	2 ^{ème} coefficient du viriel
λ_2	=	3 ^{ème} coefficient du viriel
ν	=	Pente de la courbe du thermocouple
ρ	=	densité
σ	=	Diamètre de la molécule sphérique
$\sigma(\xi)$	=	Conductivité électrique
τ	=	Temps de relaxation
τ_{coll}	=	Temps moyen entre les chocs
ω	=	Fréquence

ω_i	=	Fréquence angulaire incidente
$\Omega^{(2,2)}(\tau^*)$	=	Intégrale de collision réduite
$\Omega^{(1,1)}(\tau^*)$	=	Intégrale de collision réduite

ΔT	=	Différence de température
Δe	=	Différence de température ΔT (en microvolt)

INDICES

1	=	se réfère en général au cylindre intérieur
2	=	se réfère en général au cylindre extérieur
ap	=	se réfère à apparent
c	=	se réfère à la convection
f	=	se réfère au fil
g	=	se réfère au gaz
int	=	se réfère à l'énergie interne
j	=	se réfère aux propriétés de la jauge
r	=	se réfère au rayonnement
rot	=	se réfère aux modes de rotation
trans	=	se réfère aux modes de translation
vib	=	se réfère aux modes de vibration
w	=	se réfère aux propriétés mesurées à la paroi d'extrémité derrière l'onde de choc incidente
∞	=	se réfère aux propriétés mesurées à la paroi d'extrémité derrière l'onde de choc réfléchie

INTRODUCTION

Les développements technologiques de ces dernières années ont stimulé les recherches sur les propriétés thermodynamiques et de transport des fluides. Ceci est spécialement vrai pour la conductivité thermique et s'explique par la nécessité de prévoir des appareils d'échange thermique variés, dans lesquels on utilise différents fluides, par exemple : la vapeur d'eau dans les centrales thermiques, l'hélium ou le gaz carbonique dans les réacteurs nucléaires. Le gaz carbonique s'est en effet révélé intéressant dans le domaine des températures moyennes (la limitation en température est due aux problèmes de corrosion) tant à cause de ses propriétés thermiques (car il présente une conductibilité thermique élevée et une chaleur spécifique importante) que chimiques (stabilité) ou nucléaires (stabilité au rayonnement, absence de radioactivité induite, transparence aux neutrons) et aussi pour des raisons économiques. Les limites supérieures de son domaine d'utilisation se situent à 100 bars et 700 °C.

Jusqu'à présent, les méthodes expérimentales ont joué un rôle important dans la détermination de la conductivité thermique et ont conditionné l'étendue et la précision des mesures. Les données expérimentales obtenues jusqu'à ce jour, n'englobent en général que des variations relativement limitées des paramètres pression et température. Ainsi, des recherches ont été effectuées sur la conductivité thermique du gaz carbonique (1), de l'argon (2), du néon (3) entre 0 et 75 °C jusqu'à des pressions de 2500 bars au Laboratoire Van der Waals. THODOS et ses collaborateurs ont mesuré la conductivité thermique de l'argon (4), de l'hydrogène (5), de l'azote (6) et du méthane (7). Des mesures précises ont été entreprises par LEIDENFROST et ses collaborateurs sur l'hélium (8) et les mélanges argon-hélium (9), en général en dessous de 100 bars.

COMINGS et ses collaborateurs ont travaillé en général en dessous de 75 °C mais à haute pression (10) (11) (208). En Union Soviétique, VARGAFTIK et ses collaborateurs ont étudié les conductivités thermiques de la vapeur d'eau (12) et la vapeur d'eau lourde (13), TSEDERBERG et ses collaborateurs, celles de l'argon (14) et de l'hélium (15), enfin GOLUBEV a mesuré la conductivité thermique du méthane et de l'air (16). Un travail dans un domaine étendu de températures (entre 75 °C et 700 °C) et de pressions (jusqu'à 1600 bars) a été effectué par JOHANNIN (17). Citons enfin les mesures de la conductivité thermique de l'hélium par JOHANNIN, WILSON, VODAR (18). L'ensemble de ces mesures est rappelé dans le Tableau I. Un examen des différents résultats obtenus fait apparaître des écarts souvent considérables aux températures et pressions élevées ; aussi nous a-t-il paru nécessaire d'effectuer de nouvelles mesures. Un des buts de ce travail a été de développer une série de tables de données expérimentales plus étendues que celles que l'on peut trouver dans la littérature.

Suivant la théorie cinétique classique, la conductivité thermique d'un gaz est indépendante de sa densité. Mais on sait que ceci n'est valable que pour un gaz à pression ordinaire, quand le libre parcours est grand, comparé aux dimensions moléculaires. Dans un gaz à pression suffisamment basse, le libre parcours moyen des molécules est comparable aux dimensions du récipient qui le contient et ceci entraîne une décroissance de la conductivité thermique. Dans un gaz à haute pression, le libre parcours moyen des molécules devient comparable aux dimensions moléculaires et l'on doit s'attendre à une variation de la conductivité thermique. La description théorique des coefficients de transport des gaz dilués, coefficients indépendants de la densité, est basée sur la solution de Chapman-Enskog de l'équation de Boltzmann. Le succès de cette approche a inspiré plusieurs essais, au cours de ces dernières décennies, pour généraliser l'équation de Boltzmann afin que la dépendance de la densité puisse être

TABLEAU I

Principaux travaux sur la conductivité thermique des gaz comprimés.

AUTEURS	GAZ	Domaine de Température (°C)	Domaine de Pression (Bar)	Années	Référence
LENOIR, COMINGS	Azote-Méthane Argon-hélium Hydrogène- Éthylène Gaz carbonique	41 à 67	1 à 229	1951	10
JOHANNIN	Azote	75 à 700	1 à 1621	1958	17
TSEDERBERG, POPOV	Helium	0 à 800	1 à 490	1958	15
KRAMER, COMINGS	Butane	75,3 à 164	1 à 1110	1960	11
TSEDERBERG, POPOV, MOROSOVA	Argon	- 90 à 600	1 à 490	1960	14
VARGAFTIK, TARZIMANOV	Vapeur d'eau	350 à 800	1 à 588	1961	12
JOHANNIN, WILSON, VODAR	Helium	30 à 356	1 à 232	1962	18
MICHELS, SENGERS, VAN DER GULIK	Gaz carbonique	25 à 75	1 à 2097	1962	1
GOLUBEV	Air, Méthane	- 77 à 235	1 à 608	1963	16
MICHELS, SENGERS, VAN DER KLUNDERT	Argon	0 à 75	1 à 2457	1963	2
SENGERS, BOLK, STIGTER	Néon	25 à 75	1 à 2711	1964	3
MISIC, THODOS	Azote	22,2 et 50,5	62 à 319	1965	6
GILMORE, COMINGS	Mélanges bi- naires de CO ₂ , Azote et Ethane	à 75	1 à 3040	1966	208
HAMRIN, THODOS	Hydrogène	1,6 à 74,6	1 à 669	1966	5
MISIC THODOS	Méthane	1,9 à 71,1	1 à 588	1966	7
ROSENBAUM, OHEN, THODOS	Argon	6,2 à 48,8	1 à 713	1966	4
TREE, LEIDENFROST	Argon-Hélium	10 à 30	1 à 20	1968	9
VARGAFTIK	Vapeur d'eau lourde	145 à 498	1 à 245	1968	13
HO, LEIDENFROST	Hélium	17,5 à 125	1 à 304	1969	8

prise en compte. ENSKOG (19) a ainsi développé une théorie pour un gaz dense composé de molécules sphériques rigides. En considérant les chocs binaires et en tenant compte du diamètre fini des molécules, il a établi la relation :

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = b g \left(\frac{1}{b g g(\sigma)} + \frac{6}{5} + 0,755 b g g(\sigma) \right) \quad (1)$$

avec λ : conductivité thermique du gaz à la température T et à la densité g .

λ_0 : conductivité thermique à la même température T et à faible densité.

σ : diamètre de la molécule sphérique.

$g(\sigma)$: valeur de la fonction de distribution radiale à la distance σ du centre d'une molécule individuelle.

b : covolume

Le développement du viriel de la conductivité thermique en fonction de la densité est basé sur le calcul de la fonction de distribution binaire pour un système qui n'est pas en équilibre, fonction de distribution déduite de l'équation de Boltzmann généralisée par BOGOLIUBOV pour les densités élevées (20). Ce même développement du viriel de la conductivité thermique peut également être estimé à partir des fonctions de corrélation du temps pour un système en équilibre. (21)

Si le premier coefficient du viriel peut être évalué pour un potentiel intermoléculaire général, c'est-à-dire un potentiel qui comporte une composante attractive et une composante répulsive suivant la solution d'Enskog-Chapman de l'équation de Boltzmann, le second coefficient peut être obtenu en résolvant une équation intégrale dérivée par CHOH et UHLENBECK (22). Quant au troisième coefficient, l'examen détaillé des intégrales de collisions quadruplées qui détermi-

Les différents sujets évoqués ci-dessus sont discutés dans les chapitres suivants :

- Dans le Chapitre I, nous présentons une étude descriptive et critique des principaux dispositifs de mesure de la conductivité thermique des fluides utilisés à ce jour.

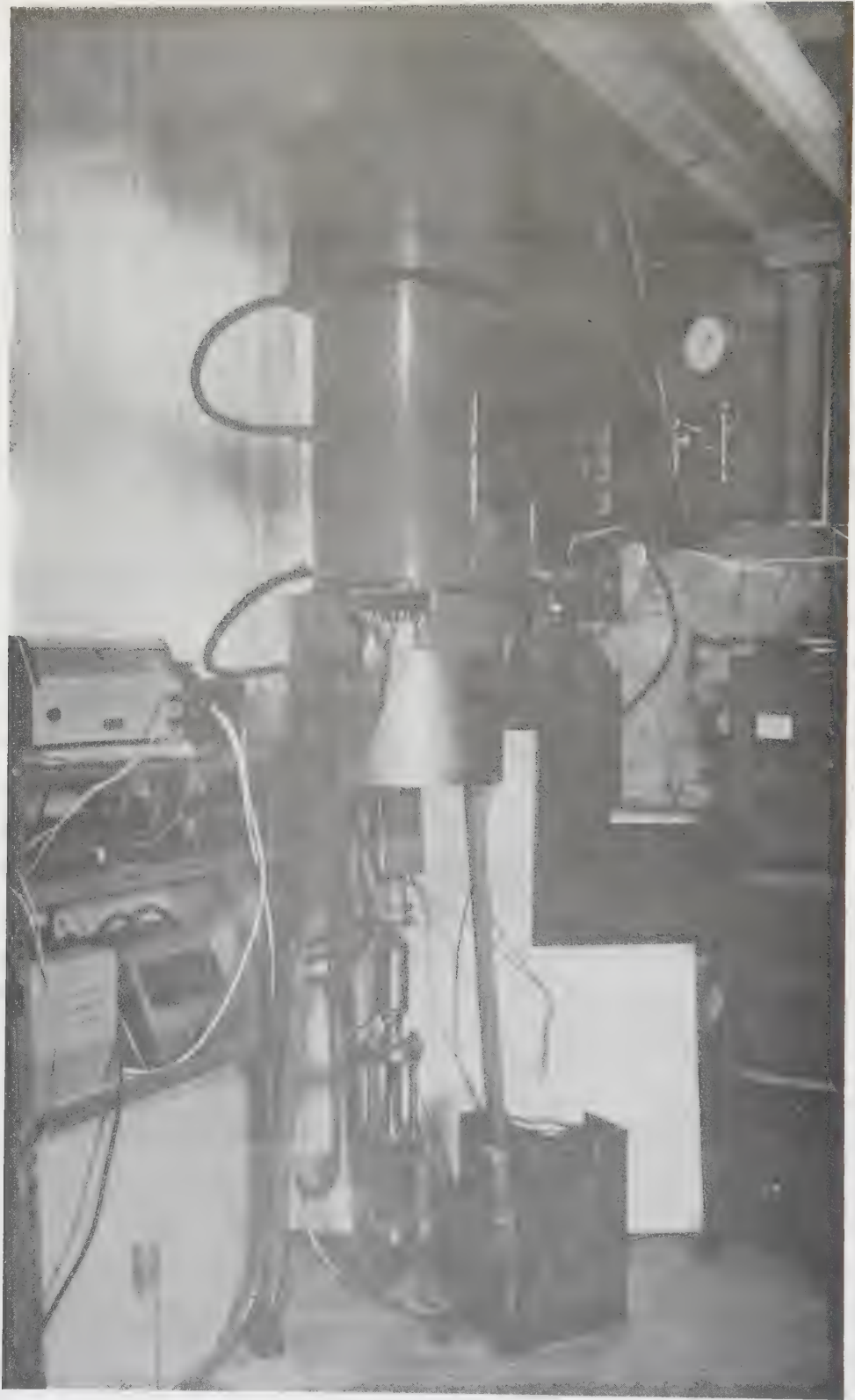
- Dans le Chapitre II, nous décrivons un dispositif basé sur la méthode des cylindres coaxiaux. qui a été prévu pour des mesures de conductivité thermique en phase gazeuse jusqu'à 700 °C et 1000 bars.

- Dans le Chapitre III, nous décrivons les difficultés expérimentales qui interviennent dans la détermination de la conductivité thermique et nous discutons des différentes erreurs possibles.

- Dans le Chapitre IV, nous évaluons la précision de nos mesures.

- Dans le Chapitre V, nous présentons des résultats expérimentaux pour l'argon jusqu'à 700 °C et 1000 bars, l'hélium jusqu'à 500 °C et 1000 bars, l'hydrogène à 30 °C en fonction de la pression et à 100 bars en fonction de la température, de l'azote jusqu'à 500 °C et 1000 bars, du gaz carbonique jusqu'à 700 °C et 1000 bars, enfin du méthane et de l'éthane jusqu'à 450°C et 1000 bars.

- Dans le Chapitre VI, les résultats expérimentaux sont confrontés avec les théories des gaz dilués et des gaz denses.



CHAPITRE I

- DIFFERENTES METHODES DE MESURE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE

DES GAZ

- GENERALITES

L'existence d'un gradient de température, dans un gaz au repos à l'intérieur d'une enceinte dont les dimensions sont grandes par rapport au libre parcours moyen des molécules, entraîne un transfert de chaleur des points chauds vers les points froids. Le mécanisme de la conduction est compliqué, mais une théorie analytique a été développée par Fourier qui relie simplement le gradient de température ∇T à la densité de flux de chaleur f_c suivant l'équation :

$$f_c = - \lambda \nabla T \quad (2)$$

La densité de flux de chaleur f_c est la quantité de chaleur Q traversant pendant l'unité de temps, l'unité de surface S normale au gradient.

$$f_c = \frac{Q}{S} \quad (3)$$

λ est une grandeur positive appelée conductivité thermique du gaz et qui dépend des seules caractéristiques du gaz, à savoir sa pression et sa température.

Si l'on considère un volume quelconque V limité par une surface fermée et pris à l'intérieur d'un gaz, l'équation qui exprime la conservation de l'énergie s'écrit :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = - \nabla \cdot f_c + q'' \quad (4)$$

où ρ est la densité, c_p la chaleur spécifique à pression constante, q'' une quantité de chaleur par unité de temps et unité de volume qui peut être due aux réactions chimiques, aux réactions nucléaires ou à une résistance électrique.

En combinant les équations (2) et (4), nous obtenons l'équation différentielle pour un milieu isotrope.

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot \lambda \nabla T + q'' \quad (5)$$

Si la conductivité thermique peut être regardée comme constante, cette équation se simplifie suivant :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T + q'' \quad (6)$$

En introduisant la diffusivité thermique :

$$D = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (7)$$

il vient :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \nabla^2 T + \frac{q''}{\rho c_p} \quad (8)$$

Cette équation (8) est valable pour un système de coordonnées quelconque à condition d'utiliser l'expression appropriée pour l'opérateur Laplacien.

En coordonnées cartésiennes :

$$\nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (9)$$

En coordonnées cylindriques :

$$\nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (10)$$

En coordonnées sphériques :

$$\nabla^2 T = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 T}{\partial \phi^2} \quad (11)$$

Pour un système stationnaire, c'est-à-dire lorsque la distribution de température ne change pas avec le temps, l'équation (6) s'écrit :

$$\lambda \nabla^2 T + q'' = 0 \quad (12)$$

et en l'absence de sources internes de chaleur :

$$\nabla^2 T = 0 \quad (13)$$

Les méthodes de mesure de la conductivité thermique dites stationnaires, nécessitent en général la détermination de la distribution de température. Cette dernière est obtenue par intégration de l'équation (13).

De nombreuses méthodes de mesure de la conductivité thermique des gaz ont été proposées par différents chercheurs, mais les précisions annoncées pour une même méthode sont très différentes ; aussi est-il difficile de recommander une méthode plutôt qu'une autre. Ces nombreuses méthodes peuvent être classées en deux catégories :

- I, - Les méthodes stationnaires
- II- Les méthodes non stationnaires

Ces dernières sont parfois appelées méthodes dynamiques. Si les théories et les principes de la plupart des méthodes stationnaires sont maintenant bien connus et décrits dans de nombreux ouvrages, très peu de travaux ont été effectués à ce jour à l'aide de méthodes non-stationnaires.

I - Les Méthodes Stationnaires -

Les méthodes stationnaires sont en général utilisées à des températures basses et moyennes (jusqu'à 700 °C) pour

la détermination absolue et précise de la conductivité thermique, les difficultés et les incertitudes augmentant quand la température s'élève.

Parmi les Méthodes Stationnaires, on distingue :

I,1 - Les Méthodes Thermiques :

- 1) La méthode du thermomètre refroidi
- 2) La méthode des plaques parallèles
- 3) La méthode des cylindres coaxiaux
- 4) La méthode des sphères concentriques
- 5) La méthode du fil chaud
- 6) La méthode de la colonne de diffusion thermique
- 7) La méthode de variation de la tension Seebeck d'un semi-conducteur.

I,2 - Une Méthode Optique:

La diffusion de la lumière laser.

II- Les Méthodes thermiques

1) Méthode du thermomètre refroidi.

Introduite par KUNDT et WARBURG (25) , elle consiste en l'observation du taux de refroidissement d'un thermomètre placé à l'intérieur d'une enceinte contenant le gaz en expérience. Ce procédé n'est guère satisfaisant et en dépit de quelques améliorations postérieures, la méthode ne peut donner de résultats très précis. Les principales incertitudes sont liées à la précision de la lecture des variations de température du thermomètre et à l'estimation des pertes par convection. Le thermomètre a de plus une certaine inertie thermique et par suite il n'acquiert une température correcte qu'après un temps fini. Cette méthode a été utilisée, en particulier par CURIE et LEPAPE (26) .

2) Méthode des plaques parallèles.

Dans sa forme la plus simple, la mince couche gazeuse

est contenue entre deux surfaces parfaitement planes, maintenues à deux températures différentes T_1 et T_2 . La quantité de chaleur Q transférée par conduction, par unité de temps à travers la couche gazeuse de conductivité thermique λ , d'épaisseur e et de surface S est mesurée en fonction de la différence de température ΔT entre les deux surfaces limites de la couche gazeuse. La distribution de température est obtenue en intégrant l'équation (13) suivant l'épaisseur. Nous obtenons :

$$T = C_1 x + C_2 \quad (14)$$

Les constantes C_1 et C_2 sont déterminées à partir des conditions aux limites. Dans le cas simple de surfaces à températures constantes T_1 et T_2 , ces conditions sont les suivantes :

$$T = T_1 \quad \text{pour } x = 0$$

$$T = T_2 \quad \text{pour } x = e$$

Ceci donne :

$$C_2 = T_1$$

$$C_1 = \frac{T_2 - T_1}{e}$$

La conductivité thermique est déterminée à partir de la relation de Fourier :

$$f_c = \frac{Q}{S} = -\lambda \frac{dT}{dx} = -\lambda C_1 = -\lambda \frac{T_2 - T_1}{e} \quad (15)$$

$$\text{c'est-à-dire : } \lambda = \frac{e}{S} \frac{Q}{\Delta T} \quad (15)$$

La méthode de la couche plane présente l'avantage d'avoir un angle très faible entre la verticale et le gradient de température et si la plaque supérieure est maintenue à température plus élevée, la convection se trouve ainsi considérablement

réduite. Un anneau de garde est utilisé pour assurer un flux de chaleur unidirectionnel dans la direction verticale descendante. Les principales difficultés de cette méthode résident :

- dans l'existence d'un anneau de garde.
- dans l'obtention d'un chauffage uniforme de la plaque supérieure.
- dans la correction ou l'annulation des pertes de chaleur très importantes par les bords, pertes qui peuvent engendrer des courants de convection.
- dans le poli, l'isolement et le montage horizontal exact des deux plaques.
- dans l'installation judicieuse de thermocouples ou de thermomètres à résistance.
- dans l'estimation correcte de la température et du gradient de température dans la couche gazeuse.

Cette méthode a été adoptée par MICHELS et ses collaborateurs (27) (28) pour mesurer la conductivité thermique de l'azote et de l'argon dans un domaine de températures compris entre 0 et 75 °C et de pressions de 1 à 2500 atm. Récemment, la conception de l'appareil a été améliorée pour étudier, en particulier la conductivité thermique du gaz carbonique dans la région critique (1) (fig. 1). Les surfaces en regard, parfaitement polies, sont positionnées horizontalement à l'aide de boulons télescopiques. La distance entre les plaques variait de 0,4 mm à 1,3 mm et les différences de température mises en jeu étaient très faibles, du dixième au centième de degré.

- Le dispositif mis au point par AMIRKHANOV et ADAMOV (29) pour mesurer la conductivité thermique du gaz carbonique au voisinage de la courbe de saturation est schématisé par la figure 2. Il présente l'originalité d'utiliser un thermo-élément métallique intégrant, susceptible de produire des forces électromotrices élevées en présence d'un gradient de température. La section interne, faite de cuivre rouge, contient la résistance chauffante ; sur ce bloc, a été emboutie une

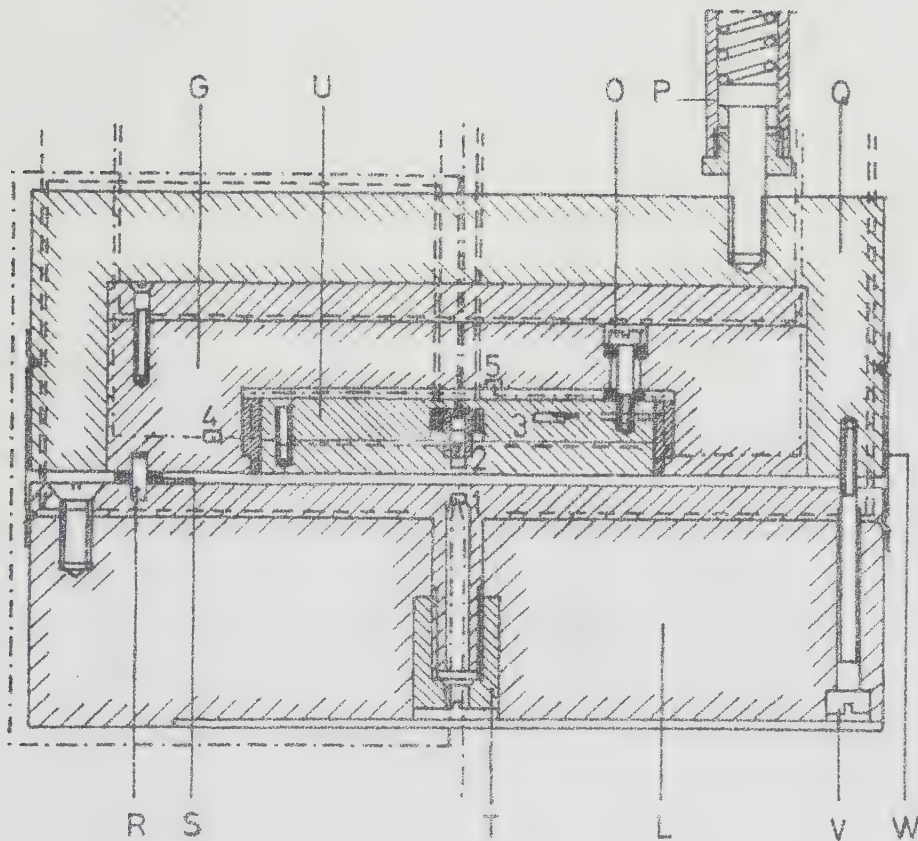


Figure 1 - Cellule à plaques horizontales utilisée par MICHELS e, a

- G : anneau de garde
- U : plaque supérieure
- O : écrous fixant les cales d'épaisseur, isolantes entre U et G
- P : boulon télescopique support de la cellule
- Q : calotte isolante
- R : cheville isolante fixant S
- S : cale d'épaisseur isolante entre G et L
- T : écrou en cuivre
- W : pellicule isolante
- L : plaque inférieure
- V : boulon de serrage de L et Q

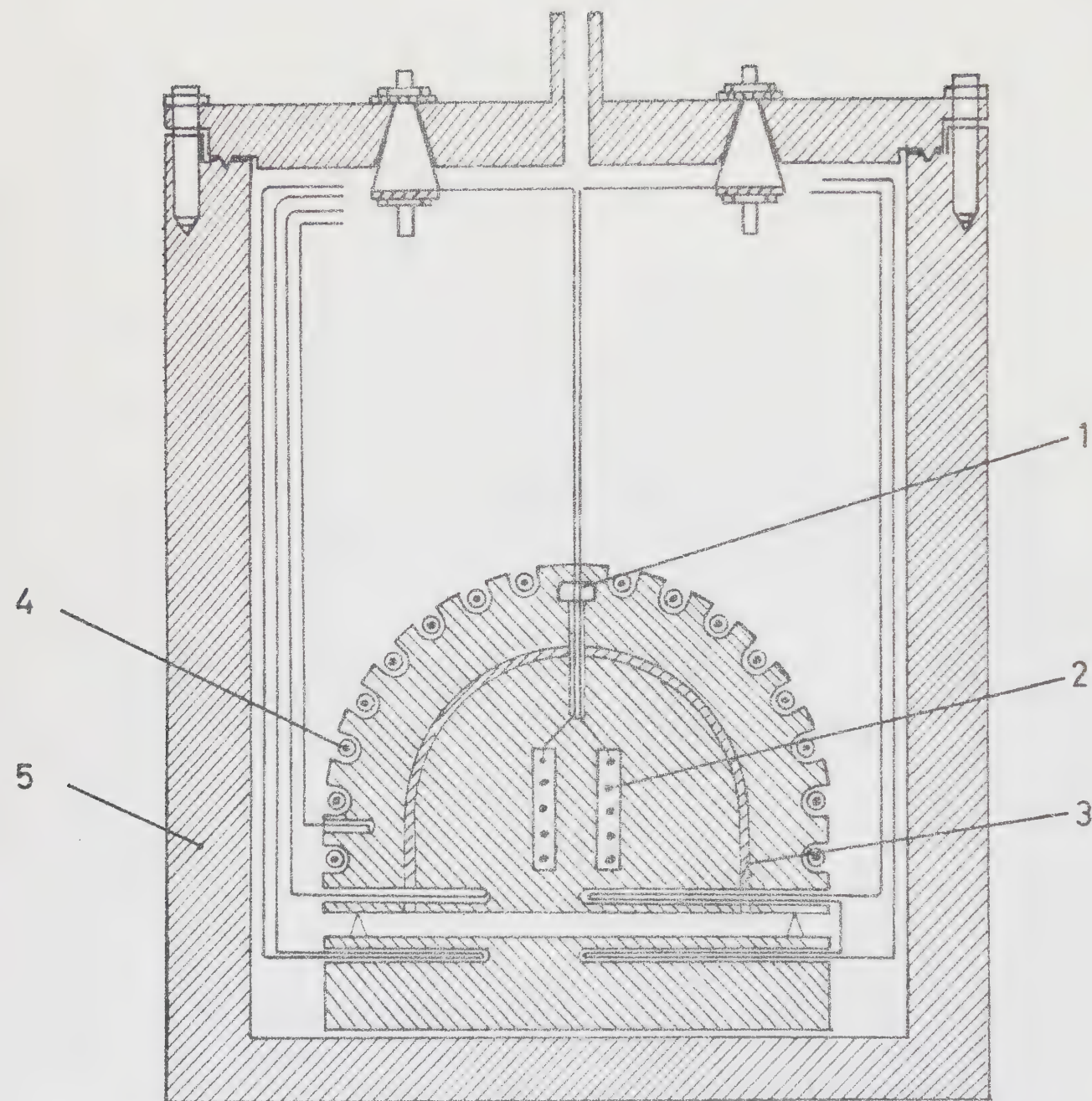


Figure 2 - Appareil à plaques horizontales utilisé par AMIRKHANOV et ADAMOV.

- 1) : anneau de garde
- 2) : enroulement chauffant
- 3) : élément en constantan de 1,5 à 2 mm d'épaisseur
- 4) : chauffage de garde
- 5) : autoclave
- 6) : thermocouples

feuille de constantan de 1,5 à 2 mm d'épaisseur.

L'ensemble est ensuite embouti dans une coupole en cuivre sur laquelle est montée le chauffage de garde du système. Une telle chaîne, cuivre-constantan-cuivre, constitue un thermocouple différentiel très sensible aux fluctuations de températures.

- La méthode des plaques parallèles a été modifiée par TODD, pour éliminer les pertes par radiation, en utilisant deux épaisseurs de gaz différentes (30).

3) Méthode des cylindres coaxiaux.

C'est la méthode que nous avons adoptée. Dans son principe, elle ne présente pas de différences fondamentales par rapport au conductimètre à plaques parallèles. Le fluide est enfermé entre deux cylindres coaxiaux en position verticale ou horizontale. Si l'épaisseur de l'intervalle annulaire est petit, comparé à la longueur des deux cylindres, le flux thermique sera radial et la loi de Fourier régira le transfert de chaleur par conduction. Si T_1 et T_2 sont les températures, et, r_1 et r_2 les rayons des deux surfaces cylindriques de hauteur l qui limitent la couche gazeuse, la distribution de température est donnée par l'équation (13) qui, compte tenu de l'expression du Laplacien (10), se réduit à

$$\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} = 0 \quad (17)$$

qui a pour solution en tenant compte des conditions aux limites

$$T = C_1 \text{Log} r + C_2 \quad (18)$$

L'évaluation des constantes C_1 et C_2 conduit à :

$$T = \frac{T_1 \text{Log}(r_2/r) + T_2 \text{Log}(r/r_1)}{\text{Log}(r_2/r_1)} \quad (19)$$

Si Q est la quantité de chaleur transmise par conduction par unité de temps à travers la surface $S = 2\pi r l$, la conductivité thermique du gaz est donnée par la formule de Fourier (2):

$$f_c = \frac{Q}{2\pi r l} = -\lambda \frac{dT}{dr} = -\lambda \frac{C_1}{r} = \frac{\lambda(T_1 - T_2)}{r \log(r_2/r_1)} \quad (20)$$

Finalement,

$$\lambda = \frac{\log(r_2/r_1)}{2\pi l} \frac{Q}{\Delta T} \quad (21)$$

La méthode des cylindres coaxiaux fut d'abord utilisée par STEFAN (31), puis par KEYES et SANDELL, pour mesurer la conductivité thermique de la vapeur d'eau et de l'azote (32). Le dispositif à mesures relatives de LENOIR et COMINGS (10) est schématisé sur la figure (3). L'appareil est constitué de quatre tubes d'acier coaxiaux. De l'eau froide circule à travers l'anneau extérieur. La couche gazeuse dont on étudie la conductivité thermique est comprise entre le tube intérieur et le second tube. Entre le second et le troisième tube, un deuxième intervalle de 0,825 mm d'épaisseur est rempli d'un gaz de référence à la pression atmosphérique (azote, méthane, ou hélium), choisi de façon que les résistances thermiques dans les deux couches gazeuses soient sensiblement équivalentes. La même quantité de chaleur est transmise de l'eau chaude à l'eau froide, successivement à travers ces deux couches gazeuses. Dans certaines conditions et après établissement de l'état stationnaire, il existe une relation linéaire entre le rapport des chutes de températures dans les deux couches et le rapport des résistances thermiques, donc des conductivités thermiques. La méthode des cylindres coaxiaux a également été utilisée par ROTHMAN et BROMLEY (33), ZIEBLAND et BURTON (34), CHEUNG et ses collaborateurs (35), VINES (36). La cellule en argent, employée par GUILDNER (37), pour mesurer la

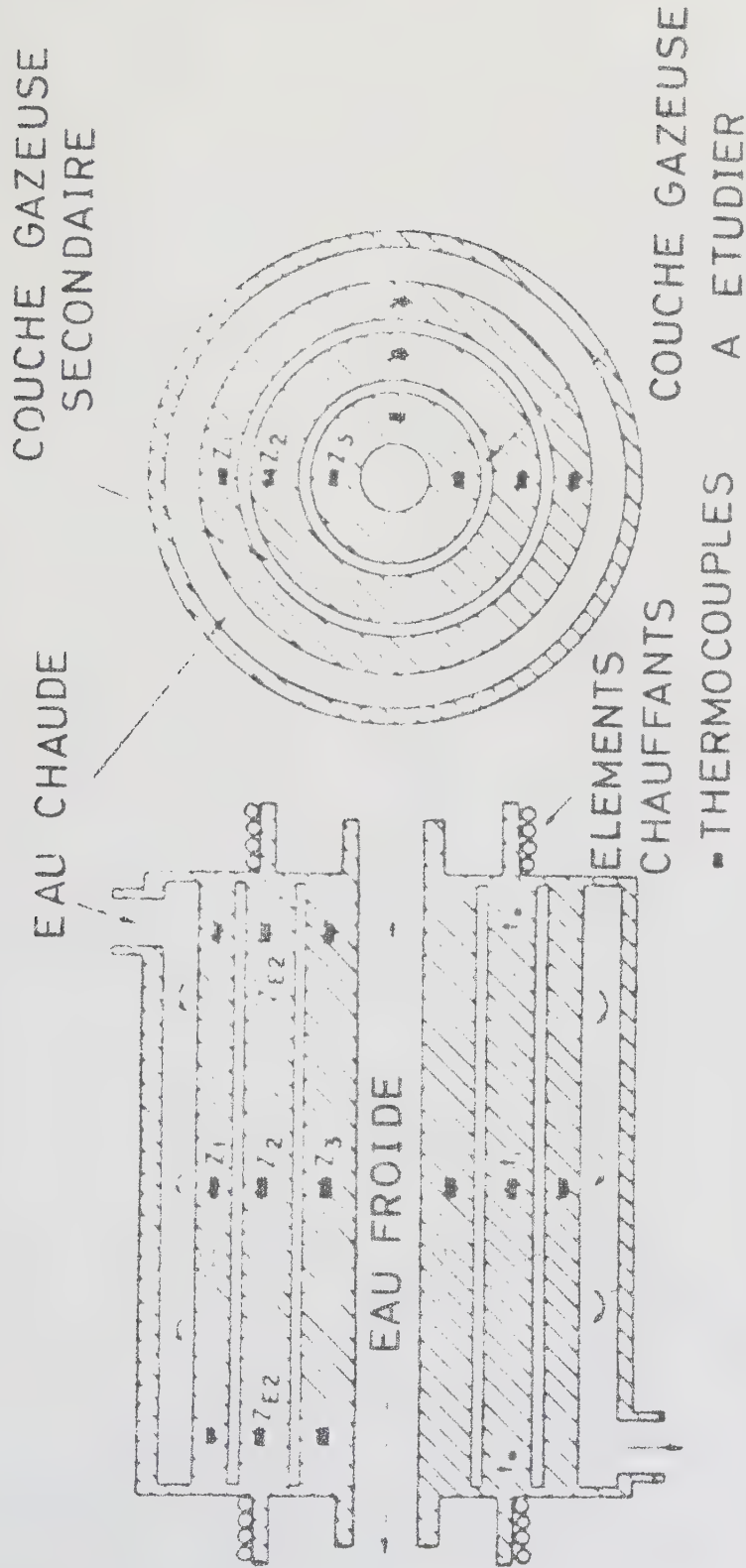


FIG. 3 : Diagramme schématique du dispositif à double couches cylindriques utilisé par LENOIR et COMINGS

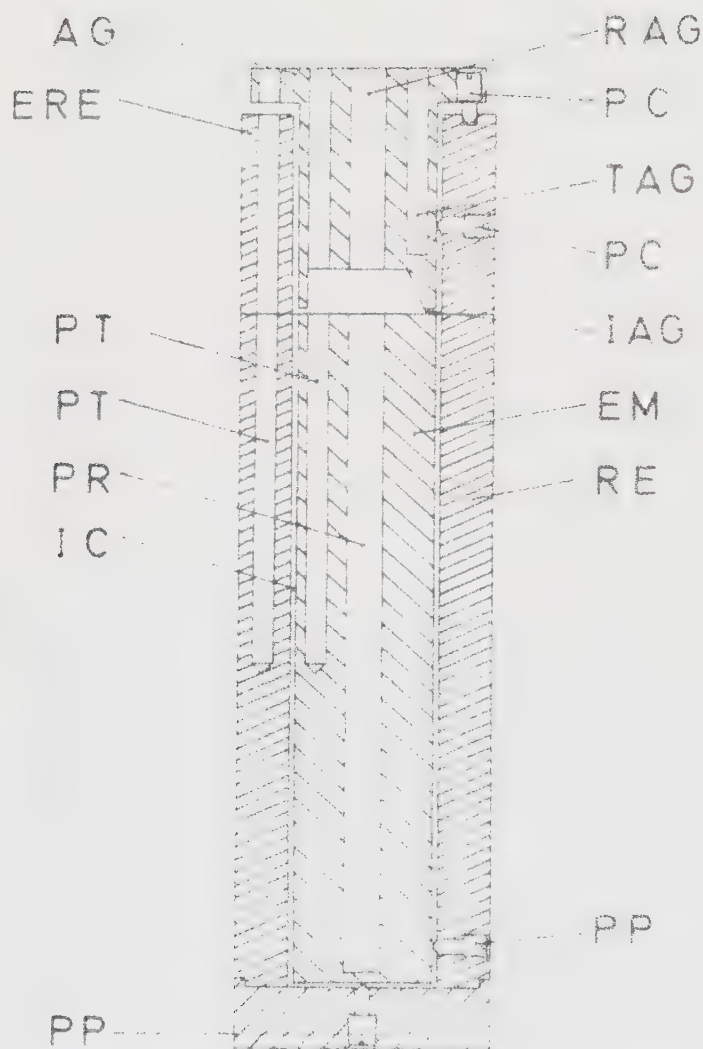


FIG. 4 : Coupe transversale verticale de la cellule à cylindres coaxiaux utilisé par GUILDNER

- EM : cylindre émetteur
- RE : cylindre récepteur
- PP : picots de centrage du cylindre intérieur
- IC : intervalle de mesure
- PR : logement de la résistance chauffante émettrice
- PT : logement de thermocouple
- AG : anneau de garde
- ERE : cylindre récepteur de l'anneau de garde
- PC : picots de centrage de l'anneau de garde
- TAG : logement de thermocouple
- RAG : logement de la résistance de compensation des pertes thermiques

conductivité thermique du gaz carbonique, au voisinage du point critique, est schématisée sur la figure 4 .

Elle est constituée d'un émetteur E M , entouré d'un récepteur R E . L'émetteur est centré par sept picots de pyrex P P , un suivant l'axe au fond, trois également espacés autour du récepteur près du fond, et trois autres espacés de façon similaire près du sommet. Une puissance électrique est fournie à l'émetteur par une résistance chauffante placée dans le trou P R . La température et la différence de température entre les deux cylindres sont mesurées par des thermocouples placés dans les trous P T de l'émetteur et du récepteur. On conserve entre l'émetteur et le récepteur le même intervalle I C qu'entre l'émetteur et le récepteur . Cet anneau de garde est positionné par six picots de pyrex P C , trois espacés uniformément autour du sommet et trois le long de la surface latérale. L'épaisseur des picots du sommet est ajustée de façon que la largeur de l'intervalle I A G soit égale à celle de l'intervalle de mesure de la conductivité thermique. La température de l'anneau de garde est maintenue au voisinage de la température de l'émetteur, en introduisant une puissance électrique dans une résistance chauffante, placée dans le trou R A G .

La cellule utilisée par JOHANNIN (18) pour étudier la conductivité thermique de l'azote jusqu'à 700°C et 1600 bars est semblable à la nôtre, bien que de dimensions plus petites.

Une des principales difficultés de l'utilisation d'une cellule à cylindres coaxiaux réside dans l'élimination ou l'évaluation des pertes aux extrémités du cylindre émetteur ; à cet effet, les solutions suivantes ont été proposées :

- Utilisation d'un dispositif de garde

(GUILDNER) (37).

- Isolation thermique par une couche gazeuse, et augmentation éventuelle de l'épaisseur de cette couche.

- Comparaison des mesures faites sur deux couches

gazeuses coaxiales (LENOIR et COMINGS (10)).

- Forme spéciale des extrémités (JOHANNIN (18))

4) Méthode des sphères concentriques.

Des sphères concentriques (fig. 5) peuvent également être utilisées, mais leur usinage est plus délicat que celui des plaques parallèles ou des cylindres coaxiaux. Si r_1 et r_2 sont les rayons limites intérieur et extérieur de la couche gazeuse et si T_1 et T_2 sont les températures des sphères interne et externe, la distribution de température est obtenue par intégration de :

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dT}{dr} \right) = 0 \quad (22)$$

La solution de (22) est :

$$T = \frac{C_1}{r} + C_2 \quad (23)$$

et en tenant compte des conditions aux limites

$$T = \frac{r_1 (r_2 - r) T_1 + r_2 (r - r_1) T_2}{r (r_2 - r_1)} \quad (24)$$

Le flux de chaleur Q transmis par conduction à travers la couche sphérique est déduit de la relation de Fourier :

$$Q = \frac{4\pi r_1 r_2}{r_2 - r_1} \lambda \Delta T \quad (25)$$

Cette méthode a été développée par SAGE et ses collaborateurs (38) (39).

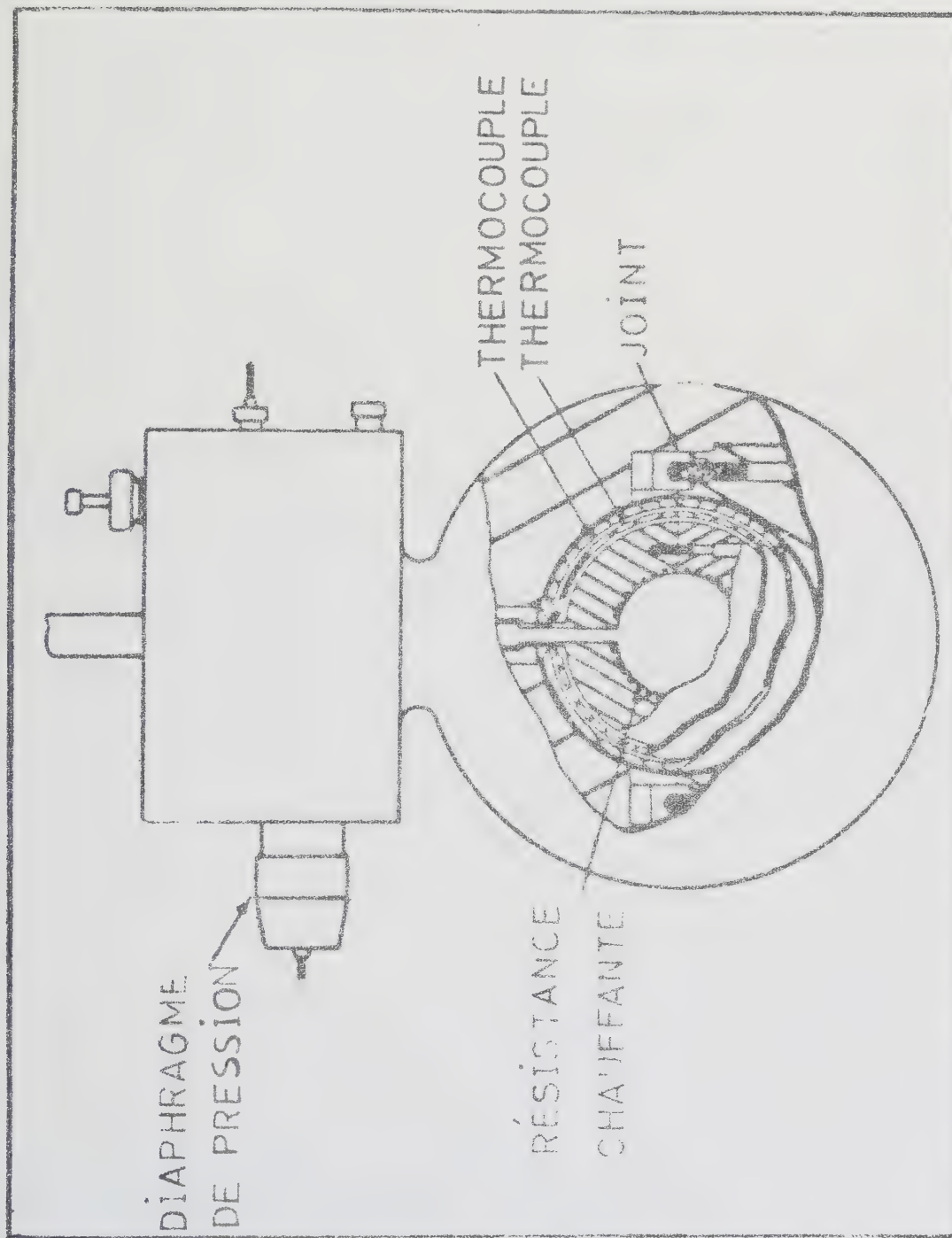


FIG. 5 : Dispositif à sphères concentriques utilisé par SAGE e.a.

5) Méthode du fil chaud.

Dans cette méthode, un fil conducteur est tendu dans l'axe d'un cylindre de verre ou de métal contenant le gaz en expérience. En principe, pour évaluer la conductivité thermique, on mesure, en régime stationnaire, la puissance électrique dissipée, la température du fil et celle du cylindre extérieur. Plusieurs variantes de cette méthode ont été utilisées.

Dans le type de la cellule à fil fin, employée surtout par EUCKEN (40), TAYLOR et JOHNSTON (41), JOHNSTON et GRILLY (42), VARGAFTIK (43) (44) (fig. 6), un tube parfaitement calibré dont le diamètre interne est suffisamment petit pour éviter la présence de convection est utilisé comme cellule. Le centrage du fil est assuré par des capillaires isolants qui glissent dans le tube. La tension constante sur le fil est maintenue par des poids ou un ressort. Un second thermomètre à résistance mesure la température à une distance constante du fil, au voisinage de la paroi interne ou externe de la cellule. La mesure nécessite en outre la connaissance précise des dimensions du fil et du diamètre de la cellule. En pratique, dans tous les types de cellules à fil chaud, les effets indésirables de convection, rayonnement, conduction par les bouts, discontinuités et inhomogénéités de température sont présents en proportions plus ou moins variées.

Le dispositif à fil épais présente l'avantage sur le précédent d'avoir un fil de diamètre parfaitement défini, dont on peut vérifier l'homogénéité ; de plus, la conduction par les extrémités est corrigée en utilisant un fil épais soudé aux deux extrémités des pièces de fermeture de la cellule. Ceci fournit des conditions aux limites bien définies et une formulation appropriée du flux de chaleur devient possible. La théorie et le processus de mesure de la conductivité thermique des gaz par cette méthode ont été développés par

1-2 Fils d'intensité du
thermomètre à résistance
interne

3-4 Fils de potentiel du
thermomètre à résistance
interne

5-6 Fils d'intensité du
thermomètre à résistance
externe

7-8 Fils de potentiel du
thermomètre à résistance
externe

9 Capillaires de quartz
pour le centrage du fil.

10 Ressort de tungstène.

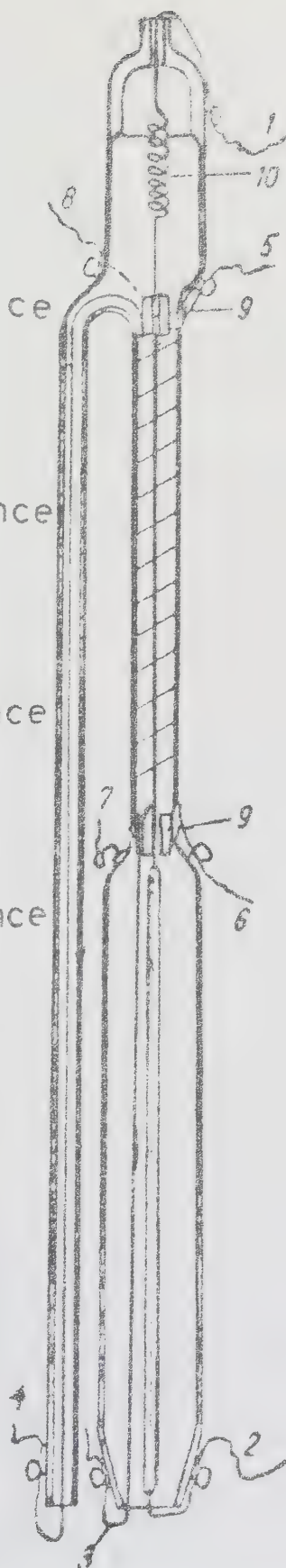


FIG. 6 : Vue schématique du tube capillaire à fil fin utilisé par
MARGARET

KANNULUIK et MARTIN (45). Le fil est chauffé à quelques degrés au-dessus de la température de la cellule qui est maintenue à température constante et uniforme. En supposant la convection négligeable, l'énergie fournie au fil est évacuée par conduction et rayonnement. Dans ces conditions, et en supposant également que le flux de chaleur est radial, l'équation différentielle du flux de chaleur qui tient compte de la conductivité thermique du fil est :

$$n r_1^2 \lambda_f \frac{d^2 \theta}{dz^2} - 2 \pi r_1 h \theta + \frac{I^2 R_0 (1 + \alpha_f \theta)}{J} = 0 \quad (26)$$

$$\text{où } h = \frac{\lambda}{r_1 \text{Log}(r_2/r_1)} \quad (27)$$

λ et λ_f sont respectivement la conductivité thermique du gaz et du fil, r_1 et r_2 le rayon du fil et du tube, R_0 la résistance par unité de longueur du fil à la température du bain, α_f le coefficient de température de la résistance du fil à la température du bain, θ l'excès de température du fil sur celle du bain, J la constante de Joule. Cette méthode facile à mettre en oeuvre a été employée par KANNULUIK et ses collaborateurs (46) (47), et plus récemment par SRIVASTAVA, SAXENA, BARUA et leurs collaborateurs (48) (49) (50) (51) (52).

Un troisième type de disposition permet de s'affranchir de la fuite thermique par les extrémités du fil. Deux cellules de longueurs différentes, mais ayant toutes leurs autres caractéristiques identiques sont placées dans les deux bras adjacents d'un pont. Dans ces conditions, les mesures ne concernent que la partie centrale de la cellule la plus longue qui est égale à la différence des longueurs des cellules individuelles.

Une méthode de mesure relative a été proposée par FILIPPOV (53) . La cellule de mesure est connectée à l'un des bras d'un pont de Wheatstone. Sous une certaine tension d'entrée, le pont est équilibré par la résistance d'un de ses bras. La tension d'entrée est ensuite modifiée et le pont est alors non-équilibré par suite du changement de la température du fil. De la mesure des valeurs du déséquilibre et de la tension d'entrée, on peut déterminer la conductivité thermique de l'échantillon à étudier, si l'on fait des mesures identiques avec un échantillon de conductivité thermique connue. Ce procédé ne nécessite pas de mesure des dimensions géométriques de la cellule. Il ne demande pas d'être très exigeant dans le choix du tube et du centrage du fil. Par suite de la nature relative de ces mesures, il n'est pas nécessaire de calibrer la résistance de platine.

6) Méthode de la colonne de diffusion thermique.

Cette méthode est une variante de la méthode du fil chaud, dans laquelle on applique des gradients de température très élevés de l'ordre de 1000 degrés/mm, et pour laquelle les courants de convection libre sont tolérés. La cellule utilisée par BLAIS et MANN (54) pour mesurer les conductivités thermiques de l'hélium et de l'hydrogène à haute température (entre 1200 et 2100 °K) se compose d'un fil de tungstène tendu dans l'axe d'un tube de verre refroidi par l'eau. Si l'appareil est suffisamment long, les pertes de chaleur par convection et la chaleur transmise suivant l'axe seront négligeables par rapport au flux de chaleur par rayonnement et conduction. Si Q est la puissance transmise par conduction par unité de longueur, la conductivité thermique à la température T_f du fil se déduit de la relation de Fourier, suivant :

$$\lambda = \frac{1}{2\pi} \text{Log}(r_2/r_1) \frac{dQ}{dT} \quad (28)$$

où r_f est le rayon du fil et r_i le rayon intérieur de la colonne. Une des principales difficultés de cette méthode est de réaliser une distribution de température uniforme le long de la colonne. Récemment, cette méthode a été utilisée par SAXENA et ses collaborateurs (55). Dans toutes les méthodes précédentes, une partie importante de la quantité de chaleur émise W est transmise par rayonnement Q_r . En général, Q_r et W sont déterminés en faisant une mesure sous vide et une autre en présence du gaz à étudier.

7) Méthode de variation de la tension Seebeck d'un semi-conducteur.

Cette méthode a été préconisée par FREUD et ROTHBERG (56) pour étudier la conductivité thermique des gaz sous pression, en utilisant la puissance thermoélectrique élevée d'un semi-conducteur pour la mesure précise d'une différence de température. Une barre de germanium sur l'extrémité de laquelle est bobinée une résistance chauffante, est placée dans une enceinte haute pression. La résistance chauffante induit un flux de chaleur dans la barre de germanium, et, si un gaz thermiquement conducteur est introduit dans l'enceinte, une partie de la chaleur passe à travers le gaz, réduisant la tension Seebeck. Les auteurs ont trouvé qu'il existait une relation simple entre la tension Seebeck V_s et la conductivité thermique du gaz λ .

$$\lambda = a \left(\frac{I^2}{V_s} \right) - b \quad (29)$$

où I est le courant dans la résistance chauffante, a et b étant des constantes qui dépendent entre autres de la conductivité thermique et de la puissance thermoélectrique du germanium et peuvent être supposées indépendantes

de la pression.

I,2 - Méthode Optique -

- La diffusion de la lumière laser -

Quand un faisceau de lumière monochromatique passe dans un milieu dense transparent, une partie de la lumière est diffusée par suite de la non-uniformité de la densité. Les fréquences de la lumière diffusée par les fluctuations de densité dans un fluide présentent un spectre caractéristique des fluctuations de densité en fonction du temps. La variation de fréquence étant trop faible pour être résolue par les systèmes à détection classiques, les lasers à gaz ont permis de développer des systèmes hétérodynes optiques capables de détecter de très faibles variations de fréquence. Suivant l'hypothèse de régression de Onsager, le temps d'évanouissement des fluctuations microscopiques peut être décrit par les équations hydrodynamiques, par suite, le spectre de la lumière diffusée contient des informations concernant les processus de transport associés aux fluctuations. Une représentation qualitative de la lumière diffusée par les fluctuations de densité peut être obtenue en séparant les fluctuations de densité en deux types : celui dû aux processus mécaniques et celui dû aux processus thermiques. Cette séparation intervient naturellement dans la théorie thermodynamique des fluctuations où les fluctuations de densité peuvent être décrites en fonction des fluctuations de pression et des fluctuations de température ou d'entropie. En utilisant un laser et un spectroscopie de haute résolution, il est possible de mesurer le spectre diffusé avec une remarquable précision. Le spectre de la lumière diffusée se compose, de la raie Rayleigh et des deux raies Brillouin décalées symétriquement par rapport à la fréquence angulaire incidente ω_0 , dont l'écart en nombre d'ondes est proportionnel à la vitesse du son et

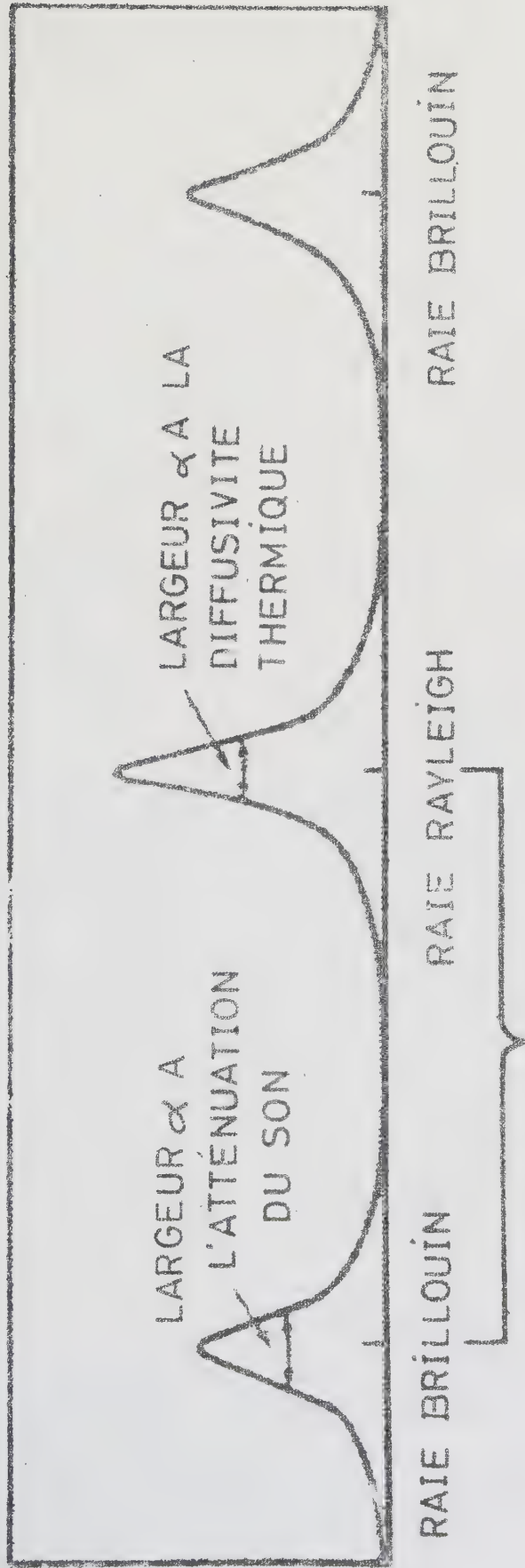
la largeur au coefficient d'atténuation du son (fig. 7). La largeur de la raie Rayleigh $\Delta \omega_R$ est proportionnelle à la diffusivité thermique $\lambda / \rho c_p$ qui règle le temps d'évanouissement des fluctuations de température à pression constante, et en relation directe avec les fluctuations d'entropie à pression constante.

$$\Delta \omega_R = \frac{2 \lambda}{\rho c_p} \Lambda^2 \quad (30)$$

où Λ est le nombre d'onde des fluctuations d'entropie provoquant les fluctuations de densité. La lumière diffractée par les fluctuations à pression constante n'est pas déplacée en fréquence, bien que la raie correspondante soit élargie par suite du processus de dissipation thermique qui amortit ces fluctuations.

Cette méthode a été utilisée pour étudier la conductivité thermique près du point critique, car elle ne nécessite pas la mise en oeuvre de gradients de température macroscopiques perturbateurs (57) à (60). Bien que la précision soit faible, de l'ordre de 10 %, elle reste suffisante pour une description quantitative de l'excès de conductivité thermique dans la région critique. En décrivant les variations des fluctuations avec le temps, par les équations macroscopiques, on suppose que la longueur d'onde des fluctuations est grande par rapport à la distance de corrélation entre molécules. Ainsi, le spectre de diffusion de la lumière décrit précédemment est relié à la diffusion d'Einstein et non à la diffusion d'Ornstein-Zernike. Dans la région critique, ceci est valable seulement à la limite, quand $\sigma \rightarrow 0$. Ainsi, près du point critique liquide-gaz, la largeur de la raie Rayleigh ne serait plus proportionnelle seulement à la diffusivité thermique, mais égale à :

$$\Delta \omega_R = \frac{2 \lambda}{\rho c_p} \Lambda^2 \left(1 + \frac{\Lambda^2}{\xi^2} \right) \quad (31)$$



DISTANCE $\propto$ A LA VITESSE DU SON .

FIG. 7 : Principales informations pouvant être obtenues à partir de la diffusion laser.

L'intensité de la lumière diffusée est proportionnelle au coefficient de compressibilité isotherme.

Le rapport de l'intensité I_R de la raie de Rayleigh à l'intensité $2 I_B$ des deux raies de Brillouin, est relié au rapport des chaleurs spécifiques par $(I_R / 2 I_B) = (C_p/C_v) - 1$

Le paramètre ζ est l'inverse du paramètre de distance de la fonction de corrélation $g(\sigma)$.

II - Les Méthodes non stationnaires -

Ces méthodes se sont surtout développées ces dernières années, par suite des difficultés d'utilisation des méthodes précédentes à haute température. Ceci est dû en partie à la diminution du transfert de chaleur par conduction par rapport aux autres modes, dans les dispositifs précédents quand la température croît. Ainsi, les corrections de rayonnement et d'effets de bout sont-elles plus difficiles à haute température. Plusieurs dispositifs ont été proposés qui diffèrent suivant leurs principes de travail ou de mesure et peuvent être classés de la façon suivante :

II,1 - Méthode à flux gazeux :

- 1) Technique de la source ponctuelle.
- 2) Technique de la source linéaire.
- 3) Méthode de diffusion d'un gaz dans un autre.
- 4) Méthode de régime laminaire.

II,2 - Méthode à flux thermique instantané.:

- 1) Méthode du fil chauffant en régime variable.
- 2) Méthode du cylindre chauffant en régime variable.
- 3) Tubes de choc.

II,3 - Méthode de la réponse en fréquence.

II,1 - Méthode à flux gazeux

- 1) Technique de la source ponctuelle.

Cette méthode a été développée par ROBIN, DEWASNES et MALBOUSE (61). Leur appareil est constitué d'un bloc d'acier inoxydable qui contient deux cellules de mesure iden-

tiques. A travers l'une des cellules, un courant gazeux est maintenu alors qu'un gaz de référence s'écoule avec le même débit à travers l'autre. Chaque cellule comporte un petit tube de verre contenant trois thermistances isolées les unes des autres. La thermistance centrale de chauffage élève la température du gaz qui est mesurée à l'aide des deux thermistances détectrices disposées de part et d'autre de la première. Les thermistances détectrices sont montées dans un pont de Wheatstone ; pour de faibles débits massiques, le déséquilibre du pont est indépendant de la chaleur spécifique du gaz et est directement lié au rapport des conductivités thermiques .

2) Technique de la source linéaire.

Récemment, WALKER et ses collaborateurs ont mesuré la conductivité thermique à haute température en utilisant une méthode dénommée par eux : la technique de la source linéaire (62) . Un courant gazeux laminaire est réalisé à différentes températures à l'aide d'un four et d'une série d'écrans de précision. Une source de chaleur linéaire constituée par un fil de platine rhodié de 1 mm de diamètre est maintenue à température constante par le passage d'un courant continu fourni par une alimentation de puissance régulée, et est tendue en face de la sortie d'un jet du gaz à étudier. Quand le courant gazeux passe autour du fil source de chaleur, orienté à angle droit par rapport à la direction du flux et parallèle à la longueur du flux, il y a échange de chaleur entre le fil et le gaz qui se traduit par une modification du profil de température du courant gazeux (fig.8). Si on considère une source de chaleur linéaire de longueur infinie, orientée perpendiculairement à la direction d'un flux gazeux uniforme et stable, de vitesse U , et sous réserve que la conductivité thermique λ , la chaleur spécifique à pression constante c_p , la densité ρ et le transfert de chaleur par unité de longueur de la source

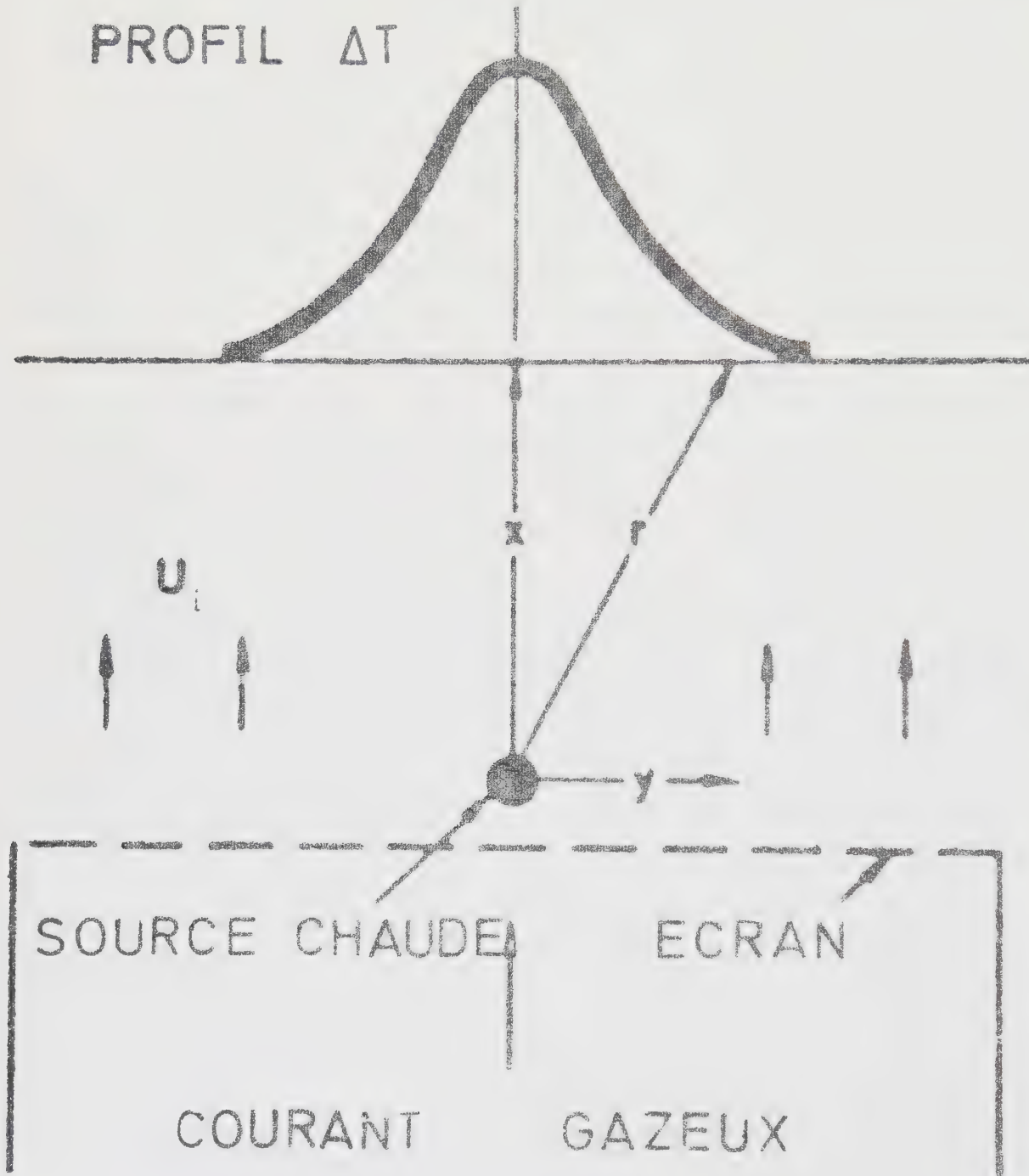


FIG. 8 : Technique de la source linéaire (utilisée par WALKER e.a.)

au fluide Q restent constants, le profil de température à la distance $r = (x^2 + y^2)^{1/2}$ du fil est donné :

$$\Delta T = \left[Q / (4\pi U_c \rho \lambda r)^{1/2} \right] \exp \left[U_c \rho (x - r) / 2\lambda \right] \quad (32)$$

(ceci est une solution approximative valable pour de grandes valeurs de $U_c \rho r / 2\lambda$).

Les auteurs donnent les détails du processus de mesure qui peut être adopté pour déterminer la conductivité thermique dans les meilleures conditions possibles. Cette méthode permet également de déterminer la chaleur spécifique. La principale difficulté de ce dispositif réside dans l'obtention d'un courant gazeux laminaire à débit constant et dans la mesure précise de la différence de température. L'influence du sillage du fil a été mise en évidence ; dans les meilleures conditions, la précision ne dépasse pas 2 %.

3) Méthode de diffusion d'un gaz dans un autre.

Récemment, cette méthode de flux a été utilisée par EVANS et KENNEY (63) pour déterminer la conductivité thermique de mélanges gazeux à l'aide de katharomètres. Un gaz A circule à travers un tube d'acier monté dans une pièce à température constante. Un gaz B est injecté de façon continue dans le gaz A et un katharomètre, à cellules jumelles formant une partie d'un pont de Wheatstone, enregistre le profil de conductivité thermique en fonction du temps. On suppose en effet que le tracé de l'enregistrement du katharomètre est une fonction linéaire de la différence de conductivité thermique entre le gaz porteur A avec le traceur B et A pur. On obtient, ainsi en fonction du temps, un diagramme de conductivité thermique d'un mélange qui s'étend d'un gaz pur à l'autre. Le profil de concentration est calculé pendant la même période à partir du coefficient de diffusion moléculaire, de la vitesse moyenne des gaz, du rayon et de la longueur du tube.

Si l'on représente avec la même échelle du temps, les deux diagrammes de conductivité thermique et de concentration, on obtient ainsi les valeurs de la conductivité thermique en fonction de la concentration.

4) Méthode de régime laminaire

Des essais pour déterminer la conductivité thermique de fluides, en utilisant la méthode du régime laminaire, ont été tentés par GRAETZ (64) et NUSSELT (65). La solution de l'équation différentielle de l'énergie pour un flux laminaire dans un tube, en supposant que le profil des vitesses est parabolique, s'écrit :

$$T_1/T_0 = f(P_e d/l) \quad (33)$$

où T_1 et T_0 sont les températures d'entrée et de sortie, P_e le nombre de Peclet, d et l le diamètre et la longueur du tube.

Dans le dispositif de GRAETZ, un fluide porté à haute température passe à travers un tube dont les parois sont refroidies. Les températures d'entrée et de sortie ainsi que la vitesse du fluide sont mesurées. La conductivité thermique est déterminée à partir du nombre de Peclet.

$$P_e = \bar{U}_l d c_p \rho / \lambda \quad (34)$$

avec $\bar{U}_l$: vitesse moyenne du fluide, ρ et c_p densité et chaleur spécifique du fluide.

NOVOTNY et IRVINE (66) ont mesuré le facteur de récupération laminaire dans un jet de gaz à grande vitesse. Le nombre de Prandtl est calculé à partir de la solution de Polhausen pour une couche laminaire incompressible. Connaissant la viscosité et la chaleur spécifique à pression constante, on en déduit la conductivité thermique.

SENFLEBEN (67) a utilisé la transmission de la chaleur d'un corps chauffé avec le fluide qui le baigne. Le problème est résumé par une relation entre les nombres de Nusselt, Prandtl et Grashof.

$$Nu = f(Gr, Pr)$$

où la fonction f peut être explicitée. Différentes mesures et

l'étalonnage avec un gaz connu permettent théoriquement de déterminer simultanément la chaleur spécifique, la viscosité et la conductivité thermique.

II, 2 - Méthode à flux thermique instantané

1) Méthode du fil chauffant en régime variable.

Une particularité de cette méthode est de donner directement la conductivité thermique et non la diffusivité thermique, comme c'est le cas en général des méthodes de régime variable.

Le principe de la mesure de la conductivité thermique du fil chauffant en régime variable dérive directement de la méthode de STAHLANE et PYK (68) qui a été reprise dernièrement par BURGE et ROBINSON (69) pour étudier la conductivité thermique de l'hélium, du néon, de l'argon et de leurs mélanges. Cette méthode résulte de l'étude de l'évolution des températures dans un milieu homogène et infini de conductivité thermique λ , de chaleur spécifique à pression constante c_p et de masse spécifique ρ , où se trouve placée une source de chaleur de section circulaire πr_f^2 et de longueur infinie. La température du milieu étant initialement uniforme et égale à T_0 , si la source produit à partir de l'instant $t = 0$ une puissance thermique W constante par unité de longueur, la température T_M (en un point M du milieu repéré par la distance r à la source), calculée par CARSLAW et JAEGER (70), est égale à

$$T_M = T_0 + \frac{2W}{\pi D c_p \rho r_f} \int_0^\infty \left[1 - e^{-\frac{Dt}{r_f^2} v^2} \right] \left\{ J_0\left(v \frac{r}{r_f}\right) \left[v Y_0(v) - b Y_1(v) \right] - Y_0\left(\frac{r}{r_f}\right) \left[v J_0(v) - b J_1(v) \right] \right\} \frac{dv}{v^2 \Delta v} \quad (35)$$

$$\text{avec } b = 2 \frac{c_p \rho}{c_r \rho_r} \quad (36)$$

$$\Delta v = \left[v J_0(v) - b J_1(v) \right]^2 + \left[v Y_0(v) - b Y_1(v) \right]^2 \quad (37)$$

J_0, J_1, Y_0, Y_1 , représentent respectivement les fonctions de Bessel de première et de seconde espèce. D est la diffusivité thermique égale à $\lambda/c_r \rho$; ρ et c_r sont respectivement la masse spécifique et la chaleur spécifique du fil. En remplaçant dans cette relation r par r_f , on obtient la température du fil

$$T_f = T_0 + \frac{2 W b^2}{\pi^3 \lambda} \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{Dt}{r_f^2} v^2}\right) \frac{dv}{v^3 \Delta v} \quad (38)$$

L'appareil utilisé par BURGE et ROBINSON est schématisé sur la figure 9. En pratique une source linéaire est placée dans le gaz à étudier et autour de cette source est monté un fil sensible à la température. La source et le gaz sont portés à une température d'équilibre. Au temps zéro, la source est alimentée à puissance constante pendant une période de temps donnée et la courbe résultante de la température est enregistrée en fonction du temps. La température à un instant donné est comparée aux résultats théoriques donnés par l'équation (38) pour différentes valeurs de λ , jusqu'à ce qu'un accord acceptable entre la théorie et l'expérience soit atteint.

La relation (38) admet pour les grandes valeurs de $\frac{Dt}{r_f^2}$ le développement asymptotique suivant :

$$T_f = T_0 + \frac{W}{4\pi\lambda} \left[\text{Log} \frac{4Dt}{r_f^2 C} + \frac{r_f^2}{2Dt} + \frac{b-2}{2b} \frac{r_f^2}{Dt} \text{Log} \frac{4Dt}{r_f^2 C} \right] \quad (39)$$

où $C = e^{\gamma_e} = 1,781$, γ_e représentant la constante d'Euler. A partir d'une certaine valeur de t qui peut être déterminée par le calcul, la courbe représentée par l'équation (39) est confondue avec son asymptote.

$$T_f = T_0 + \frac{W}{4\pi\lambda} \text{Log} \frac{Dt}{r_f^2 C} \quad (40)$$

dont la pente est égale à

$$p = \frac{\partial T_f}{\partial (\text{Log} t)} = \frac{W}{4\pi\lambda} \quad (41)$$

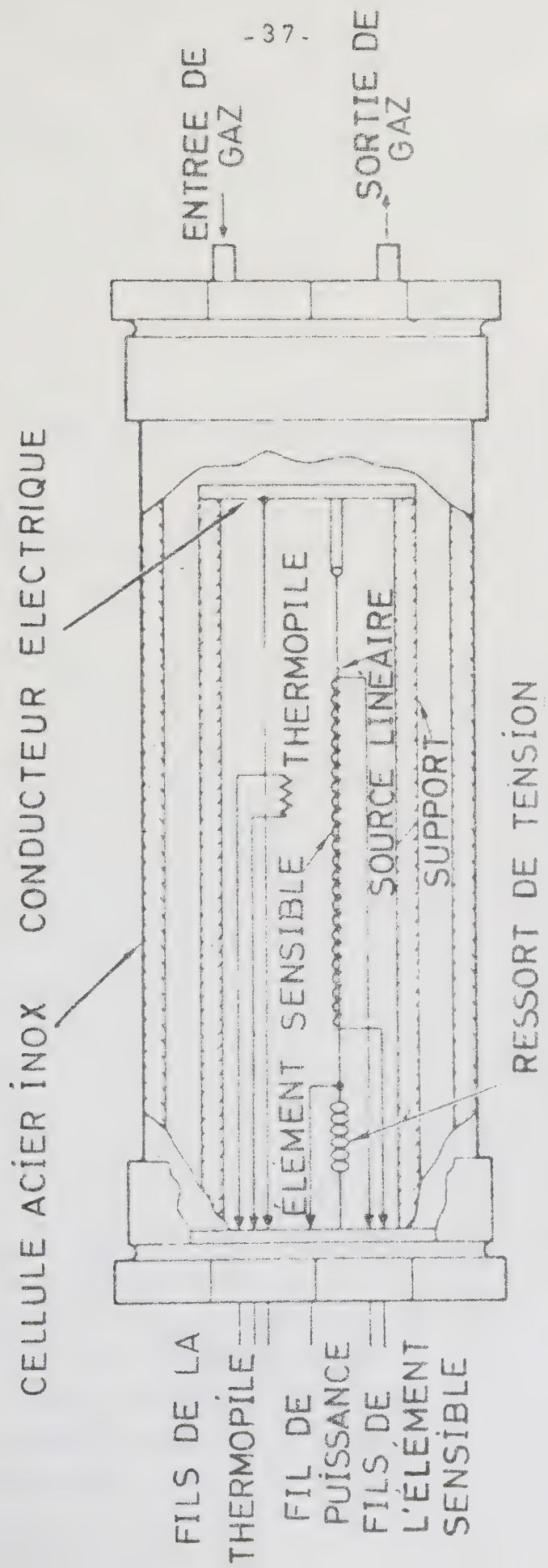


FIG. 9 : Dispositif de BURGE et ROBINSON (méthode du fil chauffant en régime variable)

L'enregistrement de la variation de T_r permet de tracer la courbe $T_r = f(\text{Log } t)$ et de déterminer la pente. Connaissant la puissance émise par unité de longueur, nous déduisons la conductivité thermique du milieu par la relation

$$\lambda = \frac{W}{4\pi p} \quad (42)$$

Remarquons que l'intersection de l'asymptote avec l'axe des temps qui correspond à $\Delta T = T_r - T_0 = 0$, définit une valeur t'' du temps, telle que :

$$D = r_r^2 C / 4t'' \quad (43)$$

En fait la valeur de la conductivité thermique qui peut être déduite de D est beaucoup moins précise que celle déduite directement de p .

La détermination précise de la valeur de p représente la difficulté fondamentale de cette méthode. Pratiquement les conséquences de la dimension finie du milieu d'une part, celles qui résultent de la mise en mouvement du gaz par convection naturelle d'autre part, concourent à limiter la durée pendant laquelle les hypothèses admises lors de l'établissement de la relation (40) sont vérifiées avec une précision suffisante. Les gaz se caractérisent en effet par une faible valeur de leur chaleur spécifique à pression constante et par suite, par une valeur négative élevée du paramètre

$$\chi = \frac{b-2}{b} = 1 - \frac{c_f g_f}{c_p g} \quad (44)$$

de l'ordre de -2000 pour l'azote et -3000 pour l'hydrogène, dans les conditions normales de température et de pression. La figure 10 montre que les valeurs de $4Dt / r_r^2 C$ que l'on doit atteindre pour pouvoir déterminer la pente de l'asymptote sont voisines de 10^7 . De plus les irrégularités inévitables du diamètre du fil chauffant (en général $\leq 10\mu$) dont l'importance croît lorsque le rayon diminue, rendent délicat l'emploi des fils les plus fins dont l'usage est pourtant avantageux. Enfin, par suite de la longueur finie du fil, la déformation du champ thermique à chaque extrémité de ce fil peut avoir des inconvénients appréciables.

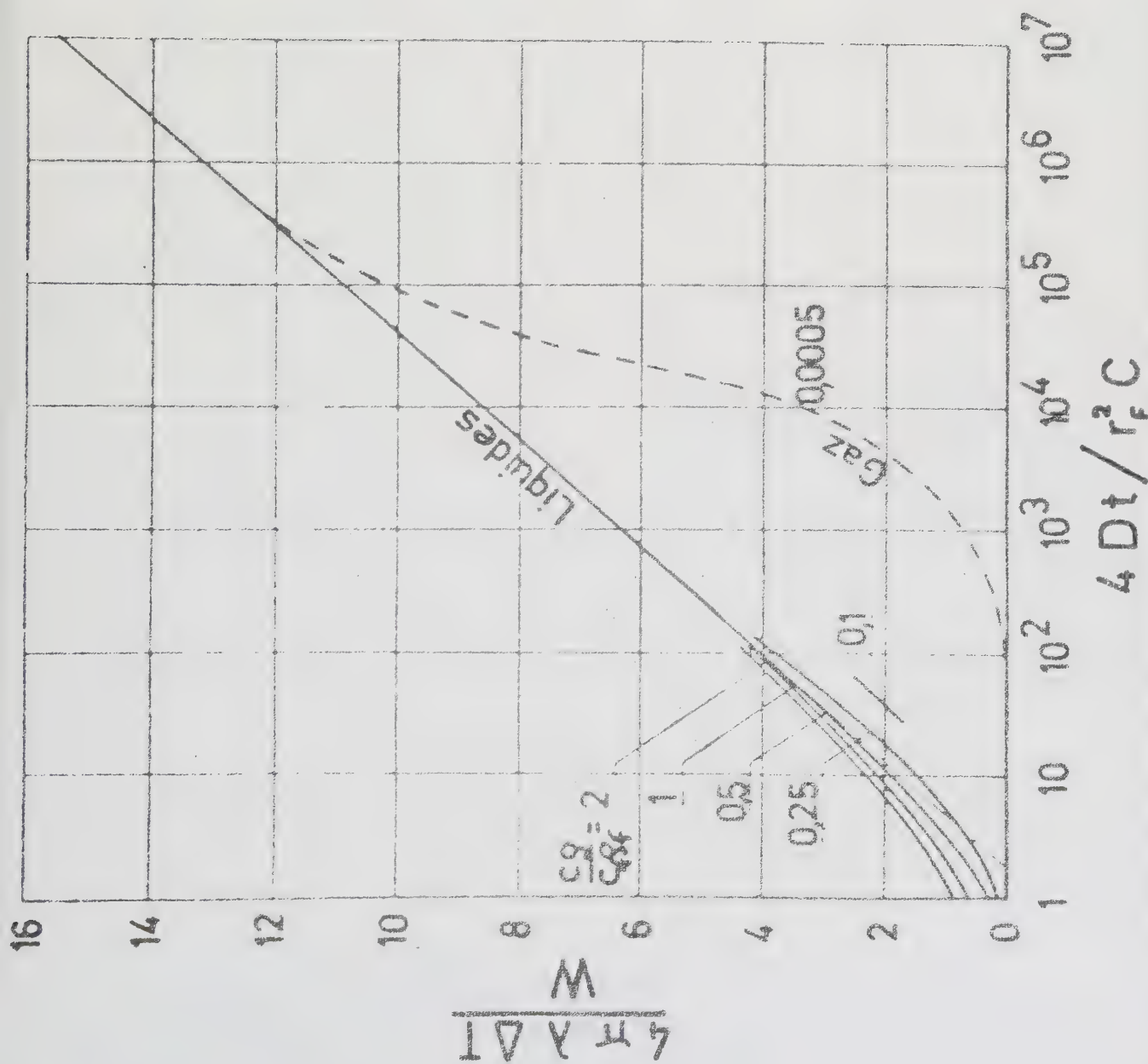


FIG. 10 : variation de la température réduite en fonction du temps réduit, à la surface du fil chauffant en régime variable

Cette méthode a été utilisée en particulier par BRIGGS (71) et par GRASSMAN et ses collaborateurs (72). Dans le dispositif utilisé par ces derniers auteurs, la conversion en échelle logarithmique est évitée par enregistrement de l'augmentation de température d'un second fil immergé dans un fluide de référence dont la conductivité thermique connue suit l'échelle logarithmique (Fig. 11). Les deux fils sont incorporés dans deux montages en pont de Wheatstone alimentés par la même source de courant continu. Les tensions de déséquilibre qui apparaissent dans les diagonales de mesure lorsque l'on ferme le circuit sur la source sont respectivement dirigées sur les entrées X et Y d'un enregistreur XY. La courbe enregistrée se confond avec une droite lorsque l'élévation de la température de chaque fil devient une fonction logarithmique du temps. La conductivité thermique λ du gaz étudié se déduit de celle λ_r , du gaz de référence par la relation :

$$\lambda = \lambda_r k_o / \text{tg } \alpha \quad (45)$$

où $\text{tg } \alpha$ représente la pente de la droite enregistrée et k_o un coefficient faisant intervenir les rapports des résistances et des coefficients de température des deux fils, ainsi que le rapport des sensibilités des deux entrées de l'enregistreur.

A partir de la relation (38), on peut également montrer que pour des valeurs très petites de Dt/r_f^2 la température du fil est correctement représentée par

$$T_f - T_o = \Delta T = \frac{Wb}{2\pi\lambda} \left[\frac{Dt}{r_f^2} - \frac{4b}{3\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{r_f^2} \right)^{3/2} \right] \quad (46)$$

Cette dernière relation est à la base d'une méthode de mesure de la diffusivité thermique de liquides ou de gaz, qui a été utilisée par CALVET (73)

2) Méthode du cylindre chauffant en régime variable

Dans cette méthode développée par LINDSAY et BROMLEY (74), le gaz à étudier est enfermé dans un tube d'acier. Le fond rendu étanche par un joint de téflon est fermé par une plaque d'acier. Le haut est clos par une membrane de caoutchouc

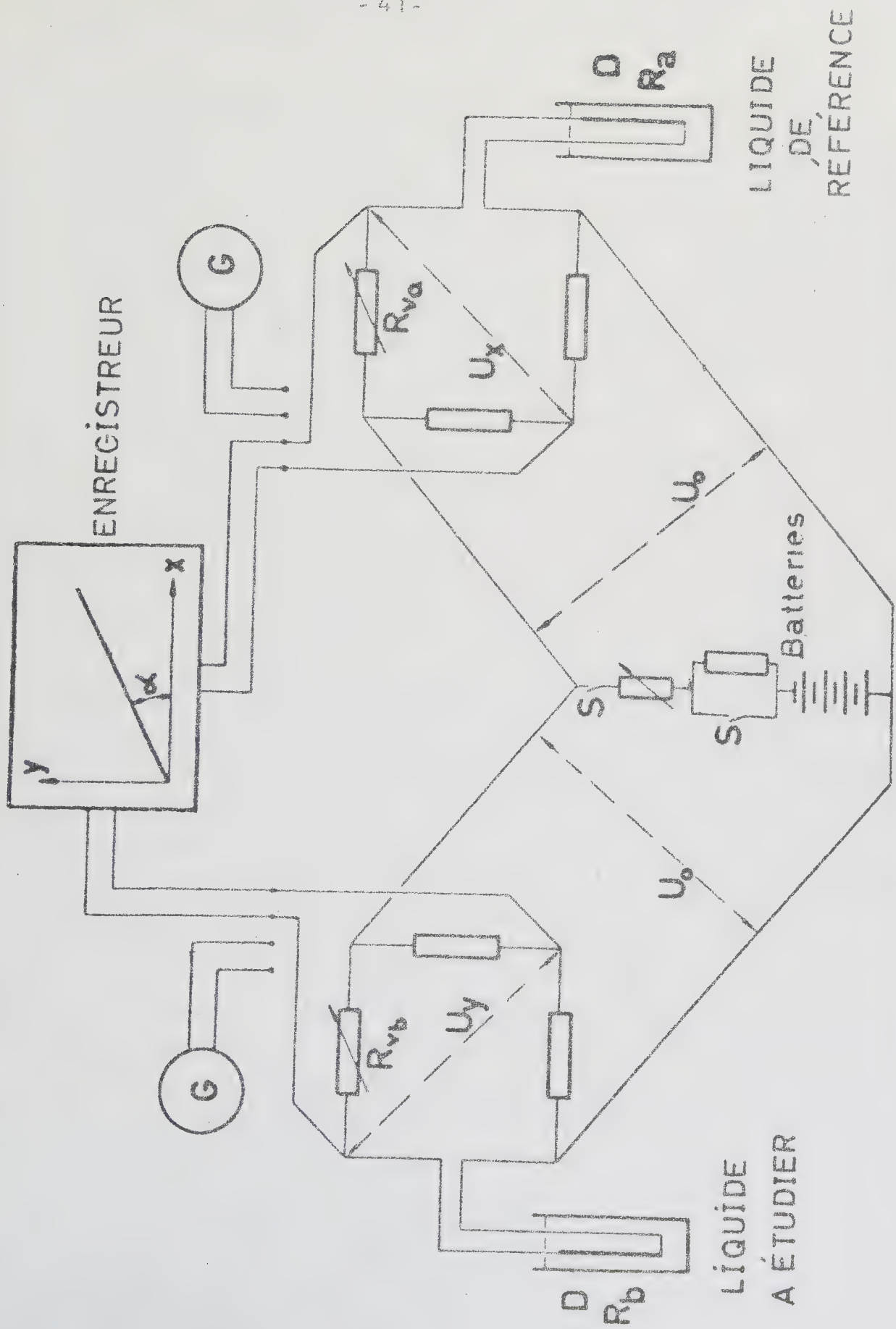


FIG.11 : Dispositif de GRASSMAN e.a., de mesure de la conductivité thermique par la méthode du fil chauffant en régime variable.

maintenue fermement en place. La variation de la pression gazeuse qui est proportionnelle à la température moyenne du gaz, est mesurée à l'aide des mouvements du diaphragme de caoutchouc. Le déplacement de ce dernier est suivi par un dispositif optique, le spot de la lumière réfléchi par un miroir fixé sur le diaphragme est enregistré par un appareil photographique mobile. Un flux de courant instantané produit par décharge de condensateur passe à travers les parois du tube d'acier. Ceci chauffe le tube dont la température s'élève d'une fraction de degré. La chaleur est alors conduite et rayonnée à travers le gaz. La température en chaque point du gaz dans ces conditions dépend seulement du rayon et du temps. Elle est indépendante de la hauteur et de l'angle azimutal. La convection a été supposée tout d'abord absente, bien qu'elle puisse être corrigée approximativement. Les auteurs développent une théorie et décrivent une expression pour $(T' - T_M)/(T' - T_0)$ en fonction de la diffusivité thermique, du temps et d'autres constantes. (T' est la température de la paroi, T_0 la température initiale du gaz, et T_M la température moyenne du gaz à un instant particulier). L'évaluation de la conductivité thermique à partir de la diffusivité thermique est difficile par suite des changements de pression et de volume qui ont lieu dans la cellule. Cette difficulté est surmontée en réalisant des mesures sur les systèmes connus.

Inversement si l'on refroidit un solide, on observe également trois régimes. Le premier régime débute lorsque commence le refroidissement et persiste jusqu'à ce que tout le flux de chaleur ait atteint toutes les couches du solide. La variation de température est différente en chaque point et le champ de température dépend de l'état initial. Puis l'effet des non-uniformités initiales disparaît avec le temps et la variation de température en tous les points du corps devient uniforme. Ce second régime est dit régime régulier. Après un certain temps le régime stable intervient, caractérisé par une constance de la température en fonction du temps. GOLUBEV et NAZIEV (75) ont utilisé la méthode du régime régulier pour étudier la conductivité thermique du n-hexane, n-heptane et n-octane. L'appareil est

formé d'un calorimètre contenant deux cylindres coaxiaux. L'intervalle entre les deux cylindres est rempli du fluide à étudier. Le cylindre intérieur est chauffé pendant environ deux minutes à une température supérieure à celle du cylindre externe; le chauffage est ensuite coupé et le refroidissement du cylindre intérieur commence. Les auteurs mesurent la différence de température entre les deux cylindres et en déduisent le taux de refroidissement à partir duquel ils calculent la conductivité thermique.

3) Tube de choc

Récemment le tube de choc a été utilisé pour étudier la conductivité thermique de quelques gaz, jusqu'à des températures de quelques milliers de degrés, mais aux faibles densités. Le transfert de chaleur dans un gaz derrière une onde de choc réfléchie sur le fond du tube, dépend entre autre chose de la conductivité thermique du gaz, comme le montre l'équation de conservation de l'énergie. COLLINS et MENARD (76) supposent que la région derrière l'onde de choc peut être représentée par un gaz chaud semi-infini, contigu à un solide infini (la dissipation visqueuse est alors négligeable) et que la pression dans la couche limite gazeuse près du fond du tube est constante. Pour ce mouvement unidimensionnel, ces auteurs montrent que l'équation de continuité et l'équation relative à l'énergie se réduisent, pour la couche gazeuse au contact du fond du tube à :

$$\frac{d}{dn_i} \left(\frac{\phi(\theta_{re})}{\theta_{re}} \frac{d\theta_{re}}{dn_i} \right) + n_i \frac{d\theta_{re}}{dn_i} = 0 \quad (47)$$

où $\theta_{re} = T/T_w$; $\phi = \lambda(T)/\lambda_w$; n_i = paramètre de similitude.

L'équation précédente doit satisfaire aux deux conditions aux limites suivantes :

$$\theta_{re}(0) = 1 \quad (48)$$

$$\theta_{re}(\infty) = T_{\infty}/T_w \quad (49)$$

les indices w et ∞ se rapportent à des valeurs numériques

évaluées à la paroi d'extrémité, pour toute quantité mesurée derrière l'onde de choc incidente et réfléchie. L'équation (47) peut être intégrée de $n_i = 0$ à $n_i = \infty$; une fois qu'une hypothèse a été faite sur la forme de la variation de la conductivité thermique du gaz en fonction de la température ϕ et qu'une valeur initiale du paramètre

$$Q_w = \left. \frac{d \theta_{re}}{d n_i} \right|_{n_i = 0} \quad (50)$$

a été choisie. Les auteurs utilisent une loi simple pour exprimer la dépendance de la conductivité thermique du gaz en fonction de la température :

$$\phi = \frac{\lambda(T)}{\lambda_w} = \left(\frac{T}{T_w} \right)^{b_i} \quad (51)$$

où b_i est une constante ; mais des relations plus complexes ont été proposées, en particulier par LAUVER (77). La solution de l'équation (47) assujettie aux conditions aux limites (48) et (49) et aux résultats de l'équation (51) est donnée par

$$\frac{T_\infty}{T_w} = \theta_{re}(\infty) = f \left[b_i, Q_w \right] \quad (52)$$

Si le flux de chaleur dans le gaz est égal au flux de chaleur dans la paroi extrême du tube de choc, COLLINS et MENARD ont montré qu'à l'interface solide-gaz la valeur de Q_w est donnée par

$$Q_w = \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \delta \left[\frac{T_w - T_s}{T_w} \right] \quad (53)$$

avec

$$\delta = \left(\frac{\lambda_j \rho_j c_j}{\lambda_g \rho_g c_g} \right)^{1/2} \quad (54)$$

ρ et c représentent la densité et la chaleur spécifique et les indices j et g se réfèrent respectivement aux propriétés de la jauge et aux propriétés du gaz à la température de la paroi, T_s est la température initiale du gaz.

Les expériences de MATULA (78) ont été effectuées dans un tube de choc en acier inox de 7,5 cm de diamètre, schématisé

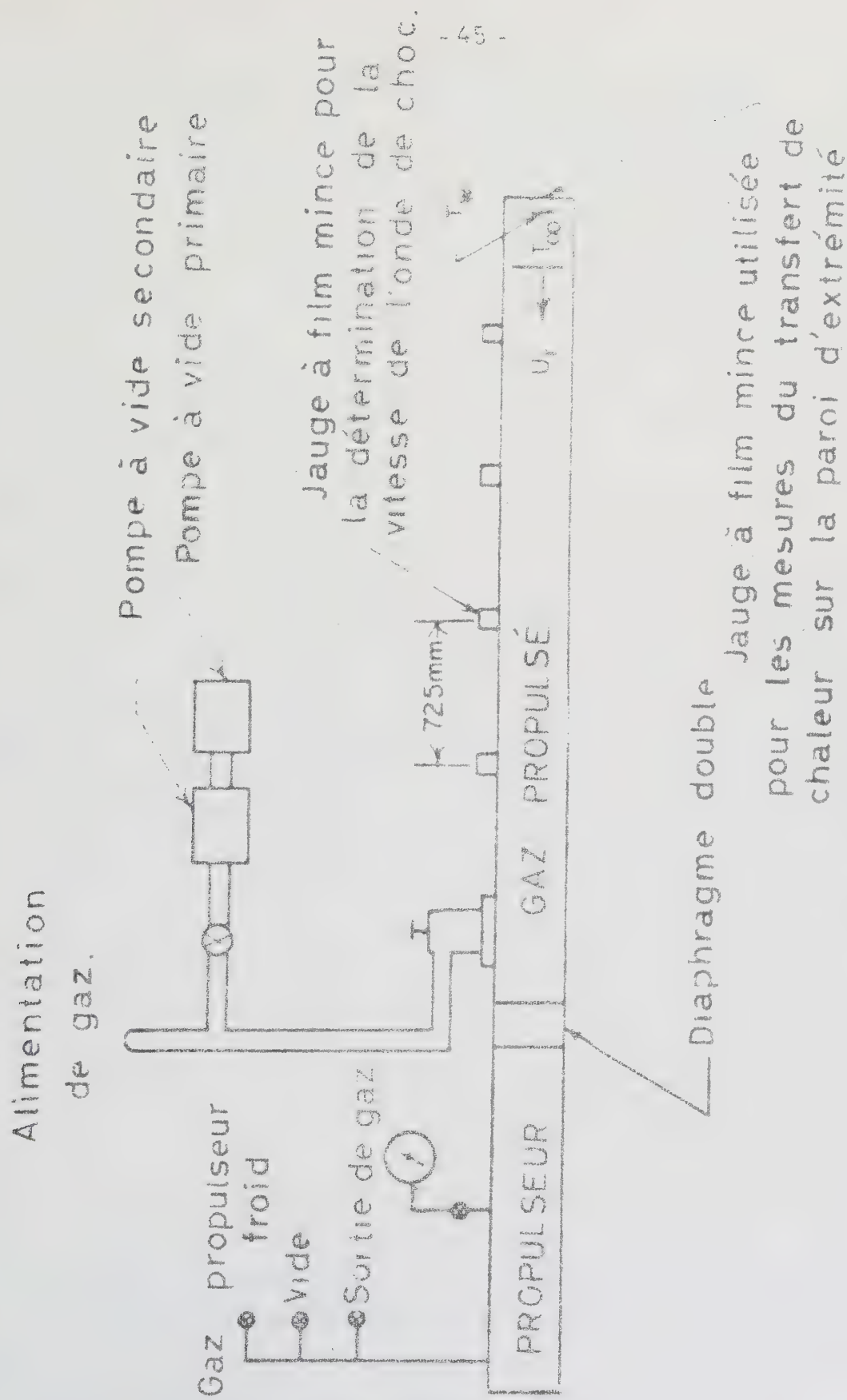


FIG. 12 : Schéma du tube à onde de choc de MATULA.

sur la figure 12. La longueur de la section du gaz propulseur est de 1,5 m. et celle du gaz propulsé de 6,6 m. La vitesse de l'onde de choc incidente est mesurée à des intervalles de 725 mm, au moyen d'une série de jauges de transfert de chaleur à film mince, associées à un chronomètre électronique. Les températures de l'extrémité de la paroi avant et après l'arrivée de l'onde de choc (T_s et T_w) sont mesurées par une jauge à résistance de platine à film mince, placée sur le fond du tube. Les valeurs de la température (T_∞) et de la pression (P_∞) derrière l'onde de choc ont été calculées à partir des équations de conservation (79) pour un gaz parfait, en fonction de la vitesse de l'onde de choc incidente. Les valeurs de $\theta_r(\infty)$ et Q_w sont calculées pour chaque expérience par les relations (49) et (53). Si l'on compare la courbe expérimentale qui représente la variation de $\theta_r(\infty)$ en fonction de Q_w , à la courbe théorique donnée par l'équation (52), il est possible de trouver une valeur de b_i qui représente le mieux les données ; on choisit en général celle qui minimise la somme des écarts entre la courbe expérimentale et la courbe théorique. Une fois la valeur numérique de b_i établie, la variation de la conductivité thermique en fonction de la température est donnée par la relation (51) où λ_w est une valeur de référence à la température T_w .

Cette méthode a été également utilisée par CAMAC et FEINBERG (80) puis FAY et ARNOLDI (81). Ces derniers auteurs mesurent à l'aide d'une cellule photoélectrique infrarouge convenablement calibrée, l'élévation de température de la fine couche de carbone pyrolytique, déposée sur la surface interne d'une fenêtre de saphir montée sur le fond du tube de choc.

III - Méthode de la réponse en fréquence

Cette méthode découle directement de la solution de l'équation différentielle fondamentale (5) qui appliquée au gaz étudié, compris entre un fil fin et une enveloppe externe coaxiale, s'écrit :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{c_p g}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (55)$$

La méthode consiste à mesurer les fluctuations de température d'une jauge de faible inertie thermique (fil métallique très fin, par exemple) chauffée par un courant alternatif. L'amplitude de ces fluctuations dépend entre autre chose de la conductivité thermique du milieu qui entoure la jauge.

Dans le dispositif développé par PETERSON et BONILLA (82) un fil de rayon r_1 et de longueur l , est monté dans l'axe d'une enceinte de rayon r_2 . Le fil est chauffé par un courant sinusoïdal pur, de fréquence unique $i = \sqrt{2} I \sin \omega t$; la chaleur est transmise radialement par conduction à travers le fil jusqu'à la paroi. Les auteurs supposent :

- que les effets de bout et la convection naturelle peuvent être minimisés.
- que le fil est à une température uniforme T_1 (ceci est vrai pour des fils fins ayant une grande conductivité thermique)
- que toutes les autres propriétés restent constantes pendant les oscillations de température (ceci est vrai pour de faibles variations de température).
- que le cylindre extérieur est maintenu à une température externe constante T_2

La température du fil obtenue en intégrant l'équation (55) compte tenu des conditions aux limites :

$$T_2 = \text{constante} \quad \text{pour } r = r_2 \quad (56)$$

$$\text{et } \pi r_1^2 c_p \rho_f l \frac{\partial T}{\partial t} = (\sqrt{2} I \sin \omega t)^2 \bar{R} + \pi r_1 l \lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r_1} - 2 \pi r_1 l h (T_1 - T_2) \quad (57)$$

pour $r = r_1$

où h est le coefficient de chaleur transmis par radiation

$$h = \epsilon \sigma_0 T_2^3 \left[1 + \frac{T_1}{T_2} + \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^2 + \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^3 \right] \quad (58)$$

est donnée par :

$$T_1 = T_2 + \frac{I^2 \bar{R} \text{Log}(r_2/r_1)}{2 \pi \lambda l [1 + R'' \text{Log}(r_2/r_1)]} + \frac{I^2 \bar{R} E''}{\pi \omega c_p r_1^2 \rho_f l} \cos(\omega t + \phi) \quad (59)$$

avec ϕ : retard de la température du fil sur le courant de chauffage

$\bar{R}$: résistance moyenne du fil

c_f et ρ_f : chaleur spécifique et densité du fil

R'' : rapport de radiation $= hr_1/\lambda$

E_3'' : $f(w, r_1, r_2, c_f, \rho_f, c_g, \rho_g, h, \lambda)$

ρ : densité du gaz

c_g : chaleur spécifique du gaz

ϵ : émissivité du fil

O_g : constante de Boltzmann

Expérimentalement, il est plus facile de mesurer la tension instantanée e_i qui est le produit du courant de chauffage et de la résistance du fil, que la température T_1 du fil. Pour de petites fluctuations de la température du fil, la résistance du fil à chaque instant peut s'exprimer en fonction linéaire de sa température. La tension instantanée à travers le fil est donnée par :

$$e_i = \sqrt{2} I \sin wt \left[\bar{R} + \frac{d\bar{R}}{dt} (T_1 - T_2) \right] \quad (60)$$

En combinant les équations (59) et (60) il vient :

$$e_i = \sqrt{2} E_1 \sin wt - \sqrt{2} E_3 \sin(wt + \phi) + \sqrt{2} E_3 \sin(3wt + \phi) \quad (61)$$

où

$$E_1 = IR + \frac{I^3 R \text{Log}(r_2/r_1)}{2\pi\lambda l [R'' \text{Log}(r_2/r_1) + 1]} \frac{d\bar{R}}{dt} \quad (62)$$

$$E_3 = \frac{I^3 R E_3''}{2wc_f \pi r_1^2 \rho_f l} \frac{d\bar{R}}{dt} \quad (63)$$

La tension instantanée à travers le fil se compose de trois parties :

a) $\sqrt{2} E_1 \sin wt$: la composante fondamentale en phase avec le courant qui correspond à 99,8 % de la tension totale.

b) $\sqrt{2} E_3 \sin(wt + \phi)$: une composante du fondamental en retard sur le courant d'un angle ϕ .

c) $\sqrt{2} E \sin(3wt + \phi)$: un troisième harmonique qui dépend des propriétés du gaz.

L'amplitude directe E_3 du troisième harmonique est déterminée en plaçant la cellule thermoconductrice dans un pont de Wien. En équilibrant le pont sur la fréquence fondamentale, les deux premiers termes de l'équation (61) s'annulent, la tension du troisième harmonique est alors mesurée à la sortie du pont. Cette tension du troisième harmonique est ensuite utilisée pour calculer un rapport d'amplitude qui est une fonction complexe du rapport des conductivités thermiques du fil et du gaz. A partir des développements théoriques effectués par BONILLA et ses collaborateurs une détermination absolue de la conductivité thermique est possible, mais cela nécessite la connaissance précise du rayon du fil très fin, aussi est-il préférable de faire des mesures relatives par rapport à un gaz de conductivité thermique connue. Les auteurs précédents ont également montré que les corrections de rayonnement ont été réduites de façon appréciable par rapport à la technique stationnaire du fil chaud, et que la réponse de la cellule était indépendante de l'orientation du fil et par suite indépendante des faibles écarts par rapport à la linéarité et la coaxialité. Leur dispositif expérimental est schématisé sur la figure 13.

III - Mesure de la conductivité thermique de plasmas

L'arc électrique confiné, c'est-à-dire l'arc électrique établi dans un tube à parois refroidies, a été utilisé par de nombreux expérimentateurs (83), (84), pour déterminer la conductivité thermique de gaz à haute température (de 10.000 à 15.000°K). L'usage de cette configuration est dicté par le fait que pour un arc supposé symétrique dans un trou cylindrique, la distribution d'énergie est donnée par une équation de forme simple, si l'on suppose la convection négligeable.

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\xi}{dr} \right) + \sigma(\xi) V_i^2 + Q_r(\xi) = 0 \quad (61)$$

où

$$\xi = \int_{r_0}^r \lambda(T) dT \quad (62)$$

où $\sigma(\xi)$ est la conductivité électrique, V_i l'intensité du champ électrique axial, Q_r la puissance rayonnée par la

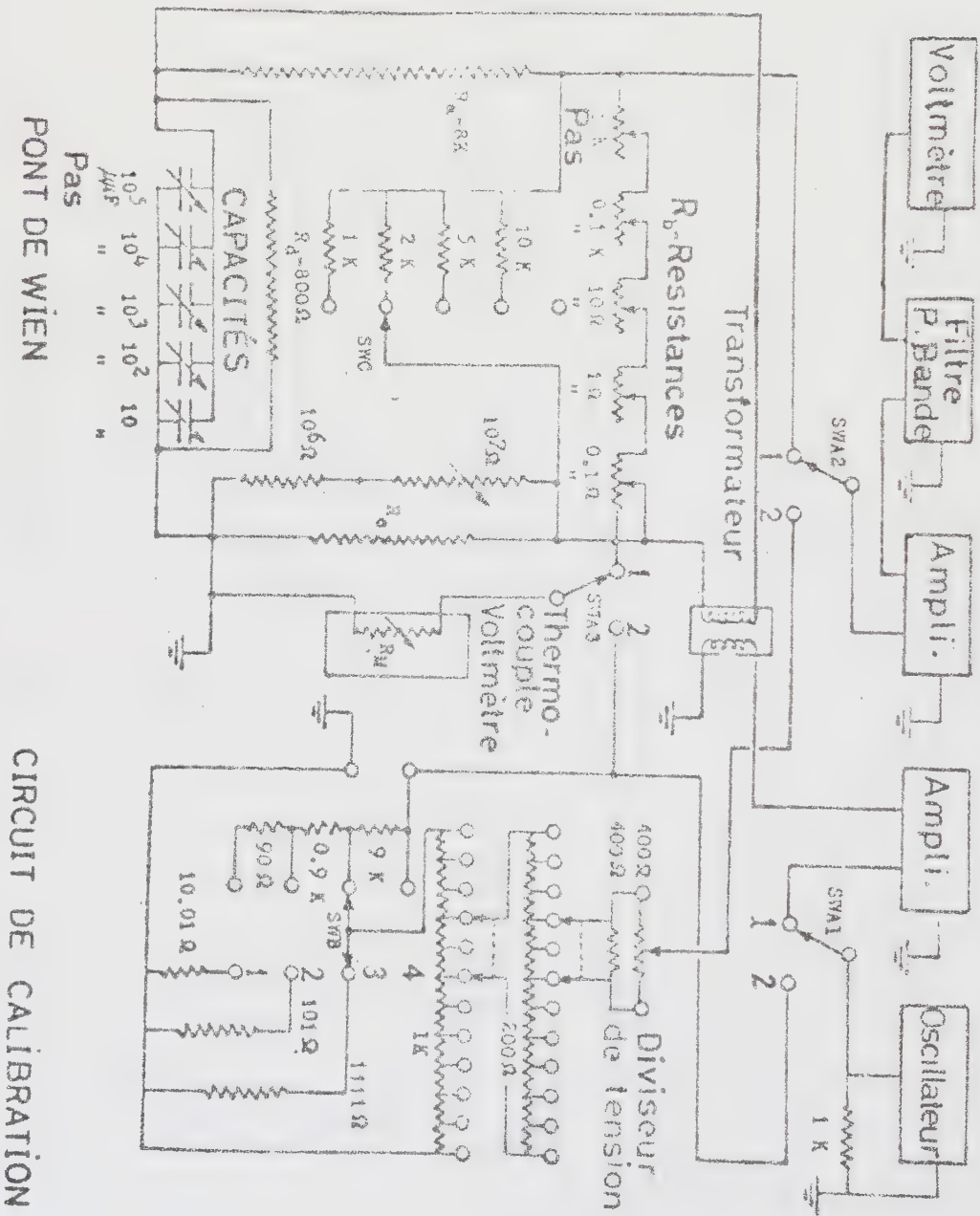


FIG. 13 : Circuit de puissance, de mesure et d'étalonnage de la cellule de conductivité thermique à fil chaud transitoire de BONILLA

source et $\lambda(T)$ la conductivité thermique.

Pour déterminer la conductivité thermique à partir de l'équation (61), il est nécessaire de connaître l'intensité du champ électrique V_z , et la distribution de température. Plusieurs méthodes ont été proposées pour connaître cette distribution le long de l'axe.

La température le long de l'axe peut être déterminée à partir de la mesure de l'intensité totale du rayonnement, ou encore en mesurant l'intensité d'une raie spectrale, ou si le gaz étudié contient un peu d'eau, à partir de l'élargissement du spectre de raies de l'hydrogène (85), etc.. Une des difficultés de cette méthode est de déterminer le transfert de chaleur par rayonnement, mais ce dernier peut être éliminé en effectuant des mesures, dans deux cellules de diamètres différents. Le dispositif d'ASINOVSKII et de ses collaborateurs (84) est schématisé figure 14.

CONCLUSION -

Quelques techniques utilisables pour mesurer la conductivité thermique des gaz, à haute pression, sont classées dans le tableau II, suivant les domaines de températures susceptibles d'être explorés. A basse température, dans la mesure où l'on préconise l'utilisation d'anneaux de garde, les plaques parallèles sont préférables aux cylindres coaxiaux, car pour un même intervalle les phénomènes convectifs sont minimisés. Les problèmes d'étanchéité liés à la résistance mécanique des matériaux rendent difficile l'emploi des plaques parallèles au delà de 300°C. Dans la méthode du fil chaud, les mesures précises de la température du fil et du gradient de température sont délicates. En outre, une ionisation au niveau du fil peut perturber les mesures des conductivités thermiques des gaz polaires, aussi, jusqu'à 500°C, la cellule à cylindres coaxiaux qui peut être rendue étanche, semble la mieux appropriée. A haute température, la précision de la régulation de la température devient vite du même ordre de grandeur que la différence de température mise en jeu dans les méthodes stationnaires, aussi ces dernières bien que stationnaires

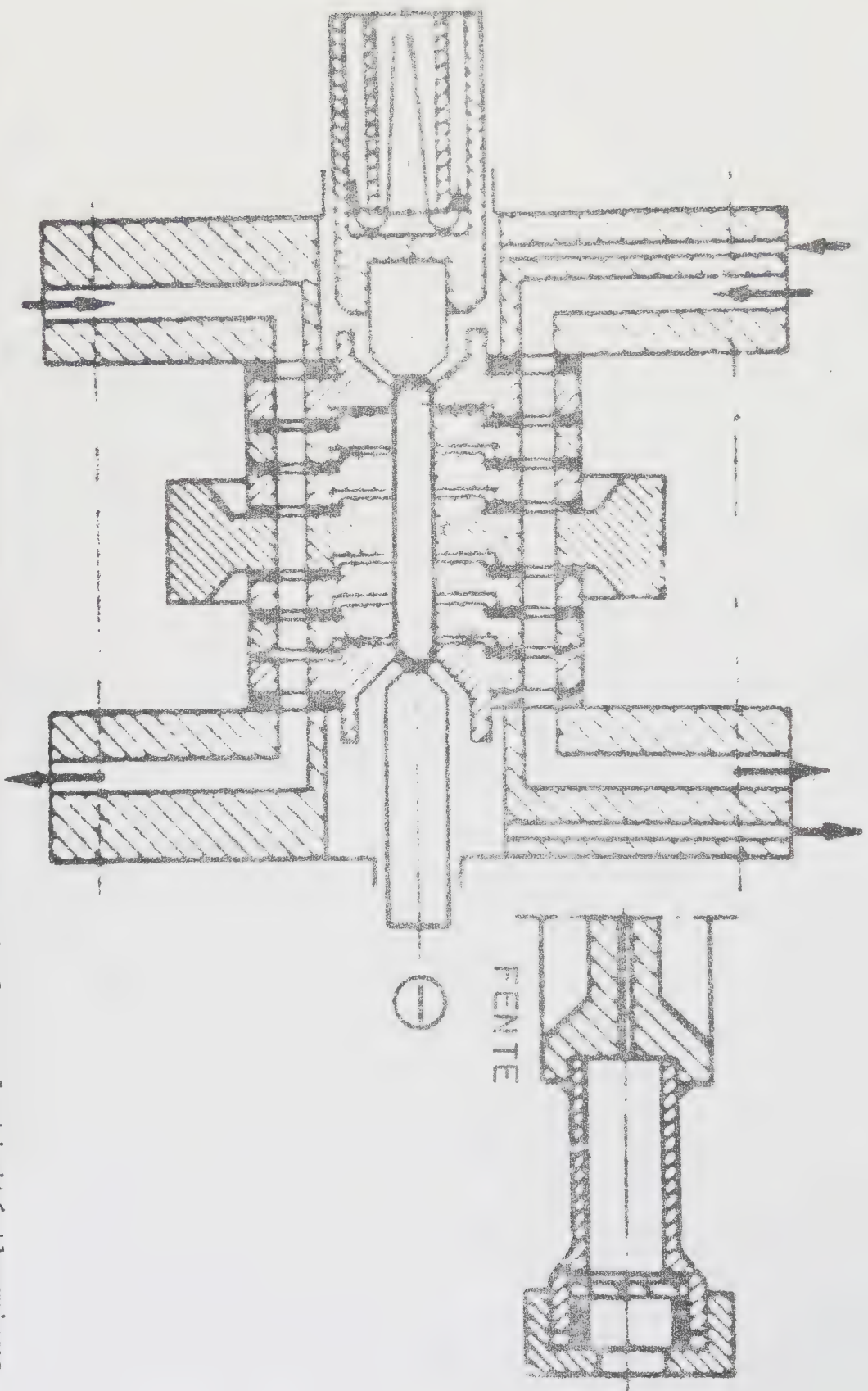


FIG. 14 : Dispositif d'ASINOVSKI e.a. pour la mesure de la conductivité thermique de plasmas.

Tableau II

Différentes méthodes de mesure de la conductivité thermique des gaz à haute pression, classées suivant les domaines de températures susceptibles d'être étudiés.

Domaines de Températures	Méthodes
25°C à 300°C	Plaques parallèles
25°C à 500°C	Cylindres coaxiaux
	Fil chaud
25°C à 2500°C	Colonne de diffusion thermique
	Fil chauffant en régime variable
	Réponse en fréquence
2500°C à 10.000°C	Tube de choc

sont elles peu précises. Une des principales difficultés des études à haute température réside dans l'estimation précise du transfert de chaleur par radiation, dans les conditions expérimentales de mesure de la conductivité thermique. Au delà de 500°C , il semble que la méthode de la réponse en fréquence de BONILLA (82), dans laquelle le transfert de chaleur par radiation est minimisé par rapport à la méthode de la colonne de diffusion thermique ou celle du fil chauffant en régime variable soit préférable à ces dernières. Cependant, il est probable que la méthode du fil chauffant en régime variable et celle de la colonne de diffusion thermique donnent des résultats satisfaisants, dans des dispositifs à mesures différentielles, par exemple avec des diamètres de fil différents ou des couches gazeuses d'épaisseurs différentes. La méthode du tube de choc est appropriée à partir de 2500°C et peut être utilisée jusqu'à 10.000°C . Dans l'interprétation des résultats, COLLINS et MENARD (76) et MATULA (78) ont supposé que la variation de la conductivité thermique était donnée par une loi de puissance en fonction de la température. Cette hypothèse doit être considérée avec précaution, car elle paraît erronée pour les températures moyennes de notre étude (25°C à 700°C) à la pression atmosphérique et à fortiori à haute pression. Cependant la consistance des résultats peut être vérifiée, en faisant varier la température initiale T_0 ou la température T_{∞} derrière l'onde de choc incidente.

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

I - Choix d'une méthode de mesure -

Il semble bien acquis que les mesures les plus précises à des températures moyennes, mettent en oeuvre une méthode absolue stationnaire. Par contre, il n'est pas facile de donner la préférence à l'une des méthodes stationnaires précédemment énumérées, chacune présentant des avantages et des inconvénients. Nous pensons devoir éliminer les méthodes à fils chauds par suite des difficultés présentées dans l'évaluation exacte du gradient de température, bien que ces méthodes aient donné de bons résultats à certains auteurs (12) (13). La méthode des sphères concentriques difficile à mettre en oeuvre, semble devoir être écartée. Celle utilisant une couche horizontale a le désavantage de nécessiter l'emploi d'un anneau de garde. La régulation de la température de ce dernier, augmente considérablement le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire. Des fluctuations de température non décelables, dues au chauffage de garde peuvent perturber le flux de chaleur de l'émetteur ou la température de la plaque réceptrice. Le chauffage uniforme de la plaque plane émettrice est, en outre, techniquement difficile à réaliser. De plus le chauffage externe de l'enceinte haute pression limite pour des raisons de résistance de matériaux et d'étanchéité, le diamètre des joints haute pression susceptibles d'être utilisés. Les raisons évoquées ci-dessus concourent à montrer que la méthode des cylindres coaxiaux est préférable aux autres. La cellule à cylindres coaxiaux, avec anneaux de garde, a été rejetée, car ses avantages en ce qui concerne l'annulation des pertes par les extrémités sont plus apparents que réels. Nous retrouvons en effet les mêmes difficultés qu'avec une cellule à plaques planes, mais ces difficultés sont multipliées par deux. De plus, l'égalisation des températures entre les anneaux de garde et le cylindre intérieur nécessite un dispositif de régulation encombrant et

complexe. Finalement, nous avons retenu la méthode des cylindres coaxiaux sans anneaux de garde, introduite par JOHANNIN, au laboratoire (17).

II - Description de la cellule de mesure

La cellule en argent décrite ci-dessous est identique à celle qui a été utilisée par JOHANNIN, pour mesurer la conductivité thermique de l'hélium (18). Une section transversale de la cellule apparaît figure (15). Le cylindre intérieur ou émetteur a une longueur de 120 mm et un diamètre de 20 mm. Il est terminé à l'extrémité inférieure par un tronc de cône d'angle 90° et de base 11 mm. Dans cette base, cinq trous sont forés : un trou central destiné à contenir l'élément chauffant et quatre trous disposés régulièrement autour, où se placent quatre thermocouples, de longueurs telles qu'ils se répartissent régulièrement le long du cylindre. Le cylindre extérieur ou récepteur C_1 a une longueur de 200 mm, un diamètre extérieur de 49 mm et un diamètre intérieur de 20,4 mm. Le trou central a été rodé avec soin. Cinq rigoles à fond semi-circulaire, de 2,5 mm de largeur et de 2,5 mm de profondeur, sont fraisées sur le pourtour. Ces rigoles sont terminées par des trous percés en biais vers la surface intérieure. Ce sont les logements de cinq thermocouples, l'un pour la mesure de la température et les quatre autres pour la mesure de la différence de température. La distance entre les extrémités de thermocouples et les parois est de 0,5 mm.

Le cylindre intérieur C_1 est centré par deux pièces G_1 et G_2 dans C_1 . Le centrage de la partie inférieure est assuré par la portée de quatre cales d'alumine A rectifiées suivant un cône d'angle au sommet 90° et qui porte sur un cône de même angle sur la pièce de centrage G_2 . Un trou à la partie supérieure du cylindre intérieur assure le centrage par la pointe d'alumine fixée dans G_1 et rectifiée sur place, en même temps que les portées de G_1 . L'axe de rectification du cylindre intérieur a été déterminé par le trou supérieur. Des ressorts en platine iridié appuient sur les pièces de centrage et assurent

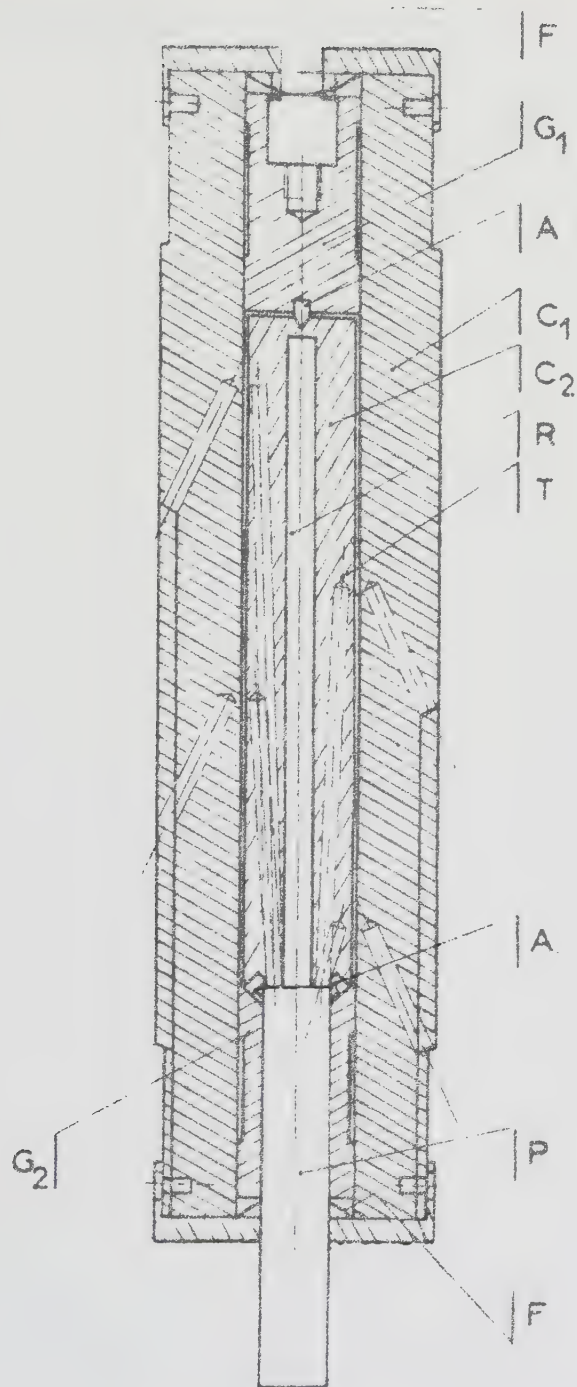


FIG.15 : Cellule thermoconductrice à cylindres coaxiaux pour l'étude des gaz.

C_1 = cylindre récepteur
 C_2 = cylindre émetteur
 A = picot de centrage
 G_1 et G_2 = pièces de centrage

T = logement de thermocouple
 R = logement de la résistance chauffante
 P = pièce d'alumine isolante
 F = ressort qui assure la pression des pièces de centrage sur les extrémités du cylindre intérieur

l'immobilisation du cylindre intérieur entre les cinq cales d'alumine. L'isolement thermique de la base du cylindre émetteur est réalisé à l'aide d'une pièce en alumine frittée P qui entoure les fils de puissance et les thermocouples internes. L'épaisseur de gaz est de 0,2 mm. Le choix d'un intervalle de cette valeur résulte d'un compromis car en le réduisant, on diminue les échanges convectifs, mais en l'accroissant, on diminue les erreurs et corrections dues à l'accommodation aux parois, à la chute de température entre les thermocouples et les parois, et à la modification de l'état de surface.

L'élément chauffant de 112 mm de long, placé dans le cylindre intérieur, émet la quantité de chaleur nécessaire à la production de la différence de température entre les deux cylindres. Il est constitué par un fil de platine rhodié de 0,3 mm de diamètre dans sa partie centrale et de 0,25 mm aux extrémités de façon à tenir compte des effets de bouts. Chaque longueur de fil est calculée pour dissiper la même puissance par unité de surface. Ces fils sont enroulés en hélice autour d'un tube d'alumine de 4 mm de diamètre extérieur rainuré au pas de 0,6 mm, et enrobés dans un ciment d'alumine. Quatre fils d'or ou de platine, soudés aux extrémités de la résistance permettent de déterminer la puissance fournie à l'enroulement chauffant.

La différence de température entre les deux cylindres est mesurée à l'aide de huit thermocouples en série, régulièrement disposés le long de la paroi en vue de minimiser l'influence des irrégularités éventuelles et d'intégrer le gradient de température horizontal. Un thermocouple placé dans le cylindre extérieur permet de connaître la température de l'expérience ; un bain de glace fournit la température de référence. Tous les thermocouples sont en Pt / Pt Rh à 10% et sont isolés par des gaines bifilaires d'alumine. Les forces électromotrices engendrées par ces couples, ainsi que la puissance alimentant la résistance chauffante, sont mesurées par un potentiomètre Wenner, fabriqué par LEEDS et NORTHRUP, équipé d'un nanovoltmètre détecteur de zéro KEITHLEY. La sensibilité du pont est de 0,1 μ V.

III - Ensemble haute pression

La méthode initialement retenue au Laboratoire par JOHANNIN (17) était dite à "chauffage interne"; la cellule était placée dans un four sous pression situé à l'intérieur d'un thermostat. Ce dispositif permettait d'effectuer des mesures à des températures et pressions élevées, au prix de grosses difficultés relatives à l'homogénéité et la stabilité de la température par suite des pertes thermiques par convection et aussi à la miniaturisation de la cellule de mesure. Par la suite, la méthode dite à "chauffage externe" qui permet d'obtenir une très bonne homogénéité de la température a été utilisée pour mesurer la conductivité thermique de l'hélium (18) puis de l'eau et de l'eau lourde (86) (87) (88) (89). Le thermostat était à circulation rapide de liquide organique, sous pression de quelques bars, et pouvait atteindre une température de 370 °C. Des études aux températures plus élevées ont nécessité la conception d'un autre type de thermostat. Les thermostats à bain de sels ont été écartés, car ils rendent les démontages difficiles, par suite de l'encrassement des filetages. Dans la solution que nous avons adoptée, le corps principal de l'ensemble haute pression qui contient la cellule de mesure, est chauffé par un thermostat de cuivre. Ce corps principal est en acier "fluginox 130" de chez Ugine et est fermé par un écrou conique (fig. 16). L'étanchéité est assurée par des joints d'argent autoserreurs en T. La partie inférieure en acier 819 B de chez Aubert et Duval, maintenue à la température ambiante, comporte une tête de passages de courant et une entrée haute pression qui permet de vider l'enceinte ou de la remplir de gaz comprimé. Les huit passages de courant nécessaires à la mesure sont isolés par des cônes de téflon. Une fermeture coulissante adaptée à la partie inférieure permet de souder les fils de mesure intérieurs sur les passages de courant. Un tube de 900 mm de long et de 6 mm de diamètre intérieur en acier X 13 de chez Aubert et Duval, relie le corps principal de l'ensemble

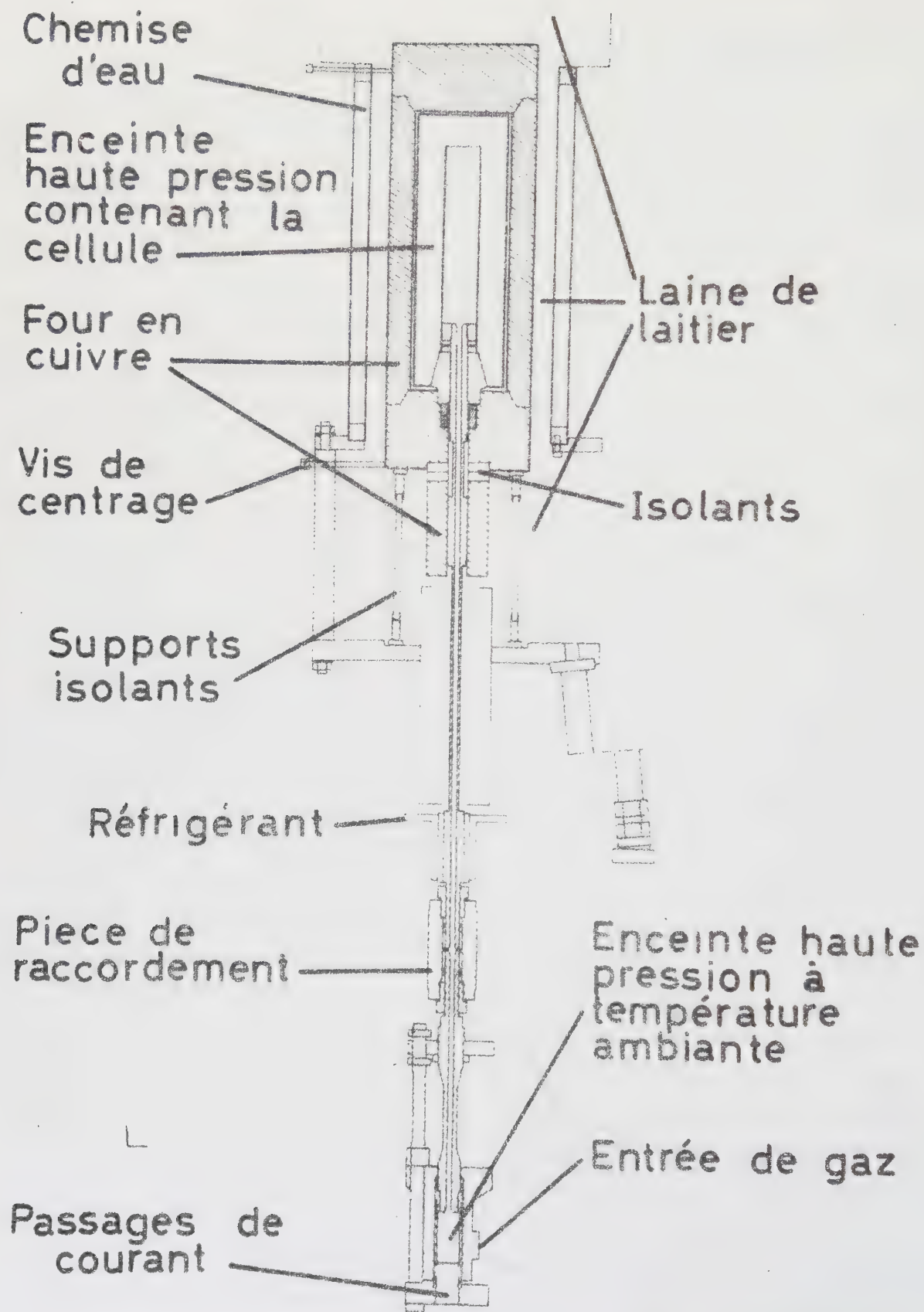


FIG. 16 : Section transversale de l'ensemble haute pression et du thermostat

haute pression à la partie inférieure. Il sert à la fois au passage du gaz et des fils utilisés pour la mesure de la puissance et de la température, mais aussi d'élément de transition entre parties chaude et froide.

L'installation haute pression auxiliaire (fig. 17) comporte des canalisations reliées d'une part à une pompe à vide, d'autre part à un système de compresseurs. Deux types de compresseurs ont été utilisés : un compresseur T'Hart pour l'hélium et l'hydrogène et un compresseur thermique pour l'argon, l'azote, le gaz carbonique, le méthane et l'éthane. Le compresseur thermique est une enceinte haute pression dans laquelle le gaz provenant d'une bouteille commerciale est refroidi à la température de l'azote liquide. Après un certain temps qui dépend du taux de refroidissement, de la pression initiale de la bouteille et de la pression finale que l'on désire obtenir, le compresseur thermique est coupé de la bouteille et réchauffé à la température ambiante. Le compresseur thermique, contrairement au système précité, permet d'avoir un gaz très pur.

La pression a été mesurée à l'aide de manomètres de type Bourdon fabriqués par la société Heise et livrés avec un certificat d'étalonnage. Un premier manomètre est utilisé entre 1 et 150 bars, un deuxième entre 150 et 600 bars, un troisième entre 600 et 1200 bars. La comparaison périodique de la pression lue sur ces manomètres à celle mesurée par une balance de pression (Desgrange et Huot ou T'Hart) montre une fidélité meilleure que 0,25 % de toute l'échelle, précision qui est largement suffisante comme on le verra plus loin.

IV - Four et dispositif de régulation

Dans un four cylindrique chauffé uniformément le long de sa surface latérale extérieure, la température du centre est supérieure à la température des extrémités par suite des pertes par les extrémités qui perturbent la distribution de température. Dans le système que nous avons utilisé, cette inhomogénéité de température a été corrigée, en augmentant les

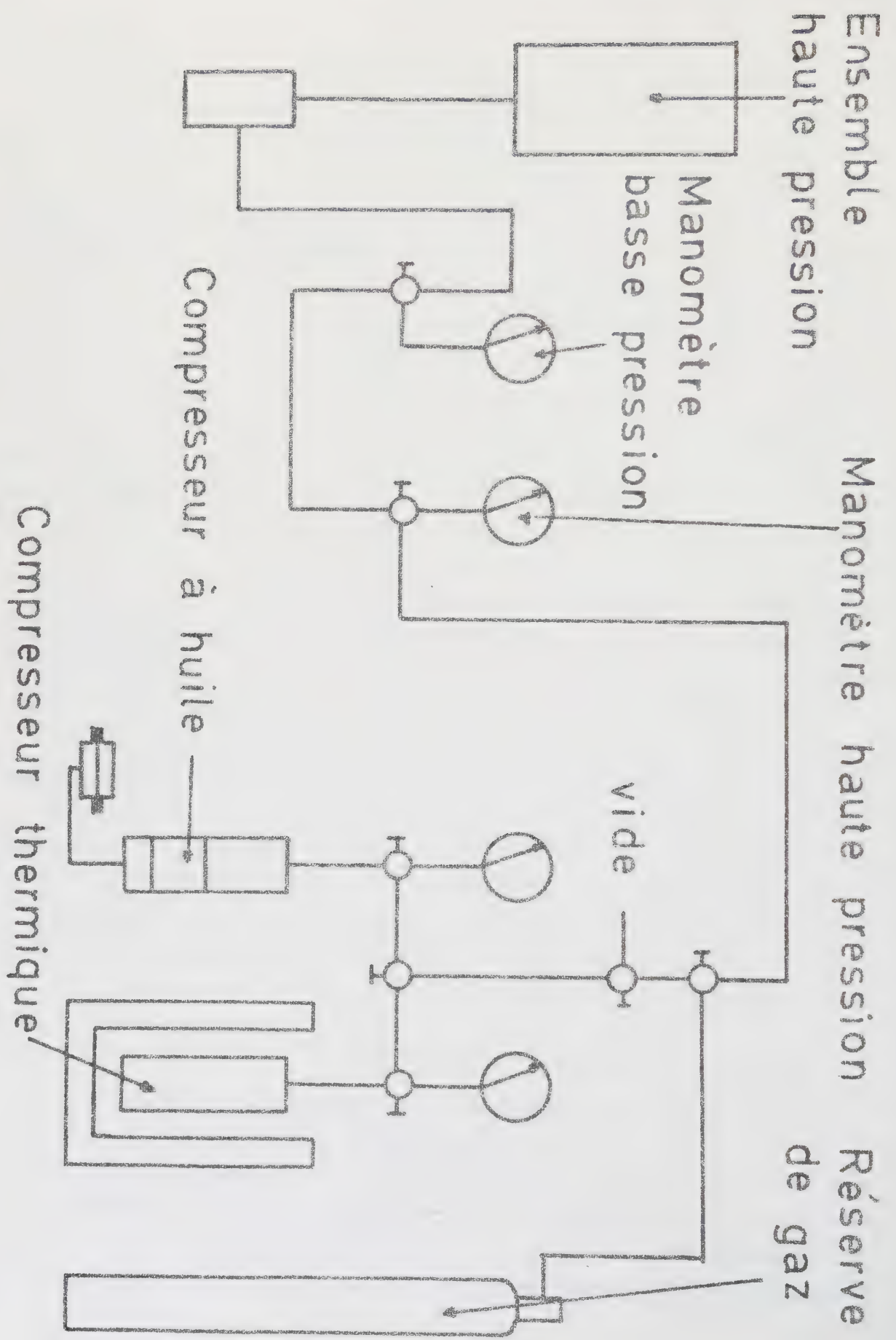


FIG. 17 : Schéma de l'installation pour l'alimentation en gaz comprimé.

pertes par la surface latérale à l'aide d'une chemise d'eau réfrigérante C (isolée du four par une mince couche de laine de laitier de 2 cm d'épaisseur) et en diminuant les pertes par les extrémités à l'aide d'une couche isolante en laine de laitier de 30 cm d'épaisseur. La chemise d'eau joue, en outre, un second rôle ; elle minimise la perturbation des courants d'air convectifs ambiants et uniformise le gradient transversal de température. Le four est constitué de deux blocs cylindriques F_1 et F_2 , en cuivre électrolytique, séparés par deux disques isolants. Sur ces blocs, sont bobinés des éléments chauffants (fig. 18). L'un des blocs F_1 assure une température uniforme autour du corps principal de l'ensemble haute pression. Le second F_2 placé autour de la partie supérieure du tube haute pression de raccordement, sert à la compensation des pertes de chaleur par conduction dans ce tube.

Le même circuit de chauffage est utilisé pour la montée rapide en température et le maintien des conditions stationnaires. Le système de chauffage comporte six résistances électriques en nickel-chrome, isolées par des perles de stéatite et disposées dans une gorge hélicoïdale. Cinq sont placées le long de la surface latérale du cylindre de cuivre F_1 et une autour de F_2 . A chaque élément chauffant, est associé un autotransformateur et un thermocouple Pt / Pt - Rh à 10 %. Les extrémités de chaque thermocouple sont localisées au voisinage de la surface interne du four, à six hauteurs différentes, judicieusement choisies. La puissance émise dans chaque élément chauffant est réglée manuellement de façon que la différence de température soit nulle entre les différents thermocouples, donc que le gradient longitudinal dans la bombe soit nul. Les tensions d'entrée des autotransformateurs sont mises en parallèle, et contrôlées par un régulateur de température automatique.

L'élément sensible à la température est une soudure de thermocouple Pt / Pt - Rh à 10 % placée au milieu du bloc de cuivre F_1 et au voisinage de la résistance électrique centrale, pour minimiser le temps de réponse de régulation. La combinaison

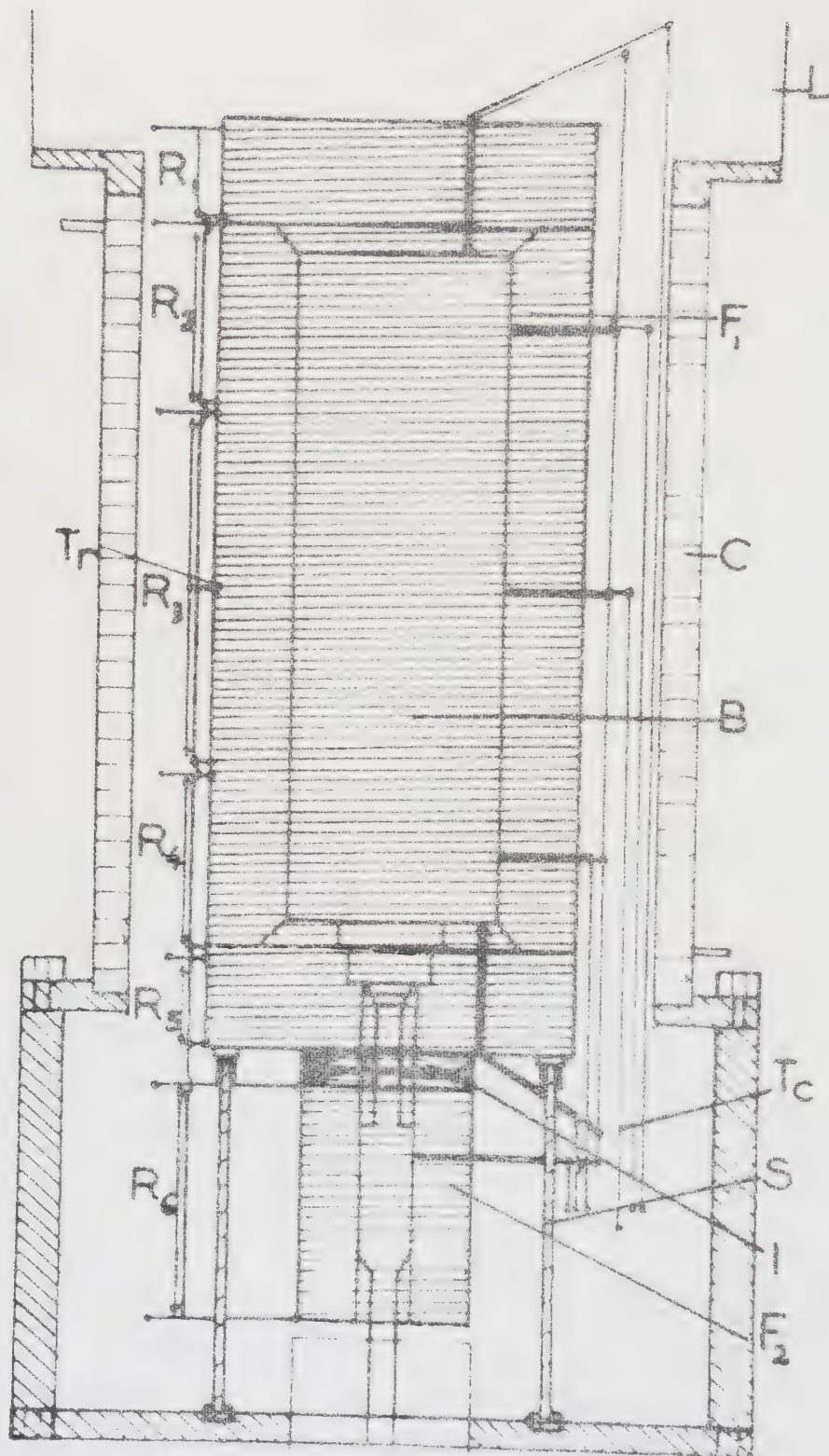


FIG. 18 : Schéma d'ensemble du thermostat

- | | | | |
|----------------|------------------------------------|-------------------|----------------------------|
| F_1 et F_2 | = four | T_c | = thermocouple de contrôle |
| B | = ensemble haute pression | | |
| C | = chemise d'eau de refroidissement | I | = support isolant |
| | | $R_1, \dots, R_6$ | = résistances chauffantes |
| T_r | = thermocouple de régulation | C | = cale isolante |

de l'inertie thermique élevée de l'ensemble haute pression et du faible temps de réponse de la régulation de température, assure l'absence complète de fluctuations de température détectables dans la cellule. La soudure froide plonge dans la glace fondante. La tension de déséquilibre, différence entre la tension aux bornes de la résistance affichée au potentiomètre et la tension fournie par les deux soudures de thermocouples en série est normalement de quelques dixièmes de microvolt et cette valeur est trop faible pour lui faire contrôler directement le dispositif d'alimentation du four. La précision est d'autant meilleure que le temps de réponse du système de régulation est court. Nous avons adopté une amplification électronique directe, à l'aide d'un amplificateur à rupteur commercialisé par la Société Beckman. Le potentiomètre d'entrée, de résistance constante de 12,1 ohms, comporte seulement deux décades. Il n'y a aucun contact mobile dans le circuit des thermocouples ce qui élimine une source importante de f.e.m parasites. Le potentiomètre n'est pas un instrument de mesure mais de contrôle. Le réglage à la température désirée est assuré par une variation du courant, à l'aide de résistances en série avec la batterie. Afin d'éviter la dérive lente due à la décharge de la batterie d'alimentation, celle-ci est montée en tampon sur une autre batterie de tension plus élevée et fonctionne à débit à peu près nul. Le galvanomètre G, normalement court-circuité, permet d'ajuster R de telle sorte que le débit de la batterie tampon soit minimum. Les batteries étant thermostatées la dérive est pratiquement nulle. La figure 19 schématise ce qui vient d'être décrit. La tension de sortie de l'amplificateur à vibreur est d'environ 5 volts sur 500 Ω pour une tension d'entrée de 1 μ V. Le sens de la tension de sortie s'inverse en même temps que celui de la tension d'entrée, et l'amplification est pratiquement linéaire. Le signal de sortie de l'amplificateur à vibreur est appliqué sur le circuit de commande de 400 Ω d'un amplificateur magnétique construit par Brion-Leroux. Cet amplificateur comprend un premier étage de faible puissance à réaction et un deuxième étage sans réaction. A sa sortie nous pouvons contrôler une

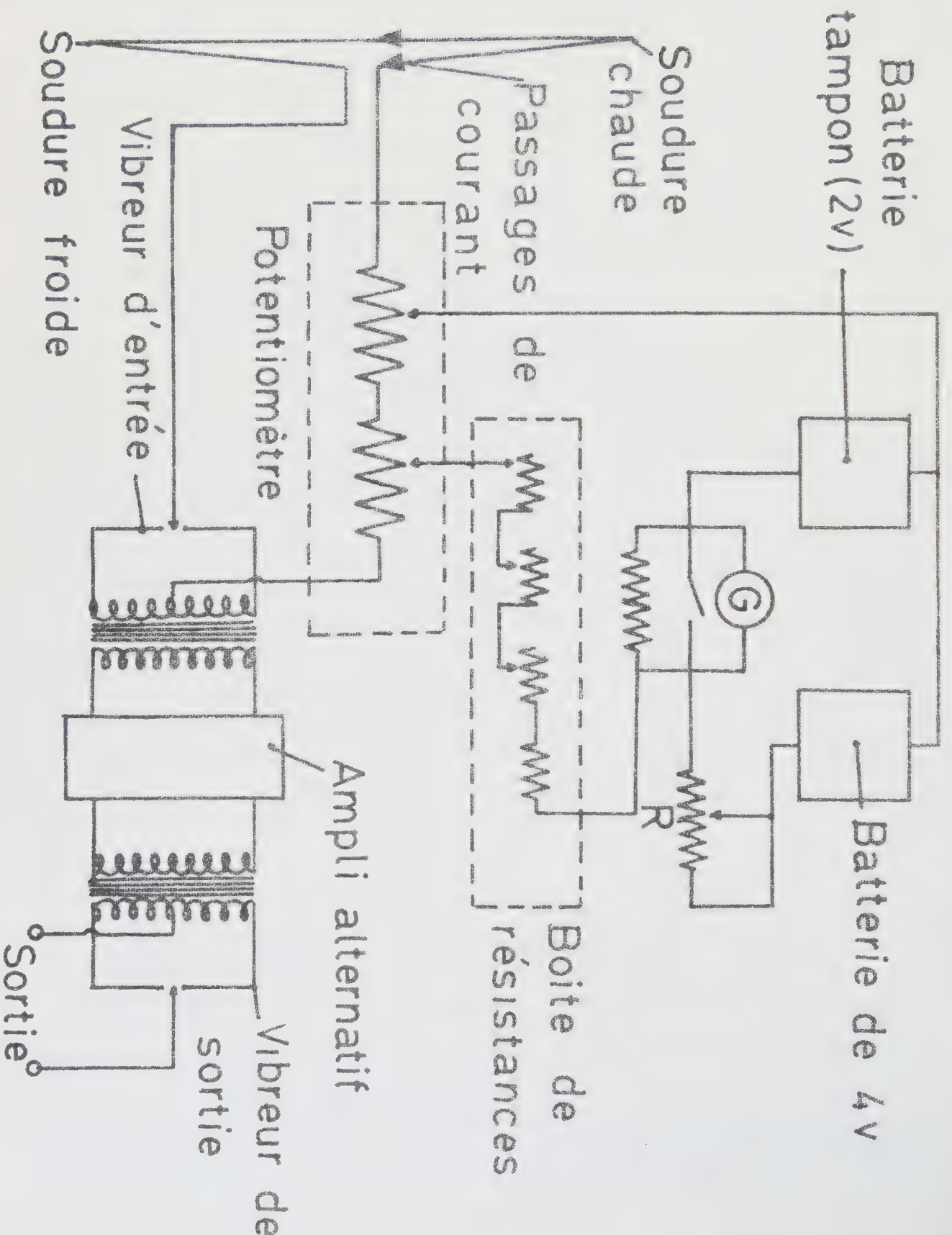


FIG.19 : Schéma de principe de l'amplificateur du signal d'erreur.

puissance de 250 à 2000 w. La tension de sortie de l'amplificateur magnétique est appliquée à l'entrée des six autotransformateurs montés en parallèle. Les autotransformateurs sont en général réglés au voisinage du maximum de leur tension de sortie disponible, mais si besoin est, le réglage manuel permet d'abaisser la puissance de chauffage à l'entrée du four. Le signal de déséquilibre fourni par l'amplificateur à vibreur est un signal de zéro ; le dispositif d'alimentation doit donc fournir au four une puissance sensiblement égale à la puissance nécessaire au fonctionnement en l'absence du signal de commande. Un réglage manuel initial permet d'alimenter le four de sorte que la valeur moyenne du signal de déséquilibre soit à peu près nulle. Une alimentation stabilisée compense les fluctuations du secteur et assure la stabilité de l'alimentation en puissance de l'amplificateur magnétique (fig. 20). La température maximum susceptible d'être atteinte avec une puissance de 2000 w. dépend entre autres choses de la densité de l'isolant et du débit de l'eau de refroidissement. Elle est de l'ordre de 600°C pour un débit d'eau de 2 litres/minute. Une résistance supplémentaire a été ajoutée pour les températures supérieures à 600°C. Nous avons constaté que la variation des pertes était sensiblement linéaire en fonction de la température jusqu'à environ 500°C, mais qu'au delà les pertes croissaient plus vite. Au moyen de la technique précédemment décrite, la stabilité de la température du four est maintenue à mieux que 0,1°C.

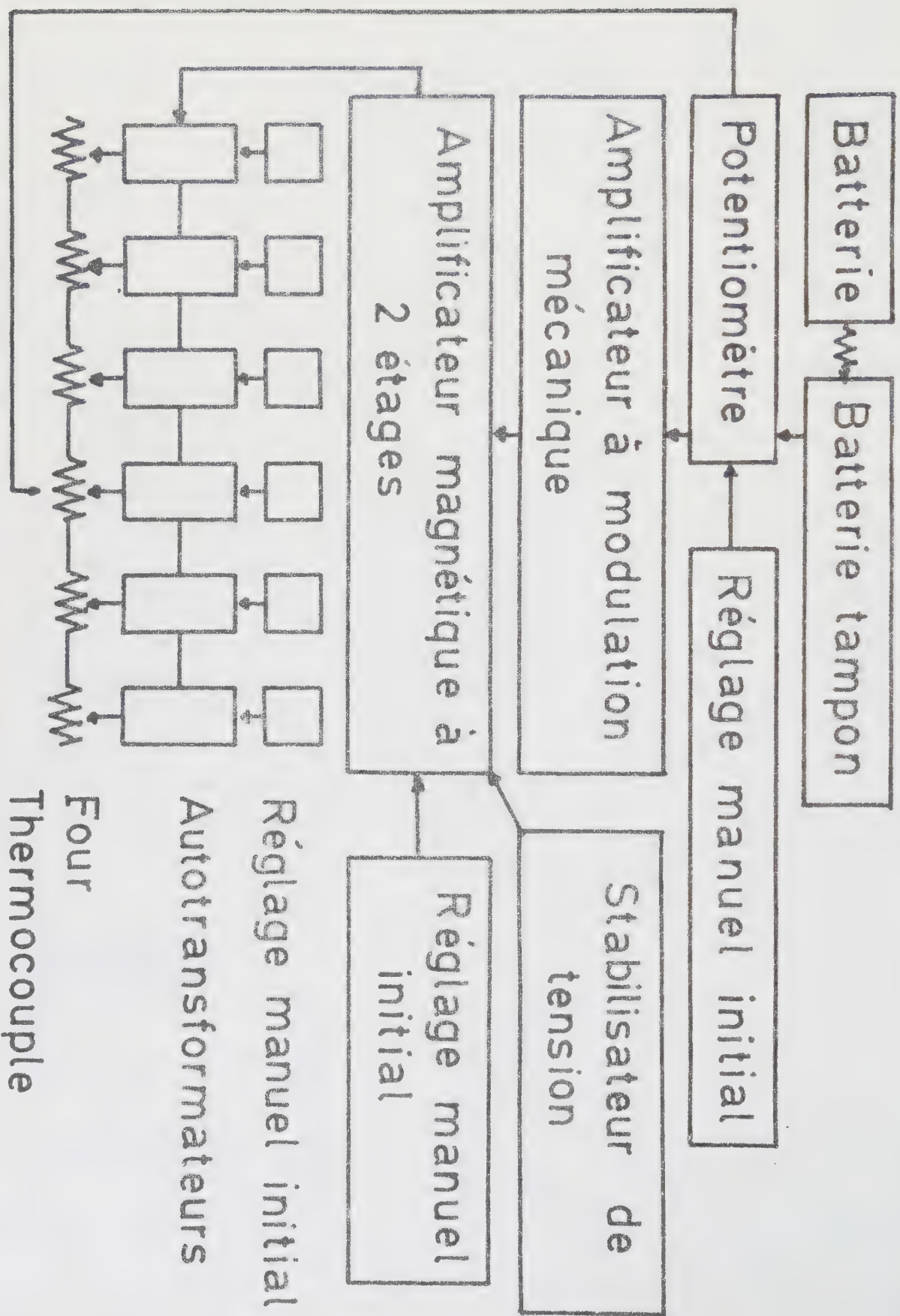


FIG. 20 : Schéma fonctionnel du régulateur de température

CHAPITRE III

ÉTUDE DES CORRECTIONS APORTEES A NOS MESURES ET DES PRINCIPALES SOURCES D'ERREURS

La chaleur émise dans le cylindre intérieur est transmise à travers la couche fluide étudiée, au cylindre extérieur. De la mesure de la puissance transmise Q , de la différence de température ΔT entre les deux cylindres et des dimensions de la couche fluide, on déduit la conductivité thermique par la relation (21), c'est-à-dire :

$$\lambda = K \frac{Q}{\Delta T} \quad (63)$$

I - Mesure de la constante géométrique K de la cellule

La détermination du coefficient de conductibilité thermique nécessite une mesure précise de la constante géométrique de la cellule. Etant donné l'identité de forme des équations régissant le champ électrique et le champ thermique en régime de conduction, la cellule est assimilée à un condensateur dont on mesure la capacité. En fait cette identité de forme n'est valable que pour un intervalle entre cylindres, compris entre certaines limites. Ainsi pour un très faible intervalle avec contact entre les deux cylindres le court circuit électrique ne correspond pas à un court circuit thermique. Pour un large intervalle entre les deux cylindres, les pertes par les extrémités sont augmentées et contribuent pour une part appréciable (voire essentielle pour un gaz peu conducteur) au transfert de chaleur entre les deux cylindres. La perturbation du champ de température est différente de la perturbation apportée par la fuite électrique au champ potentiel, par suite de l'inégalité entre le rapport des conductivités électriques du gaz et de l'isolant, et le rapport des conductivités thermiques des mêmes éléments. Tout ceci est lié à l'existence éventuelle de gradients de température dans les deux conducteurs métalliques. P. JOHANNIN (17) a montré que l'on pouvait

dans une large mesure s'affranchir de cette difficulté. Nous avons constaté que cette méthode donnait des résultats fidèles pour des intervalles compris entre 0,2 et 0,5 mm.

L'étalonnage de la cellule a été décrit en détail dans le travail de P. JOHANNIN (17). La cellule est montée verticalement et l'on mesure la capacité entre cylindre intérieur d'une part et cylindre extérieur et pièces de centrage d'autre part. La capacité est mesurée à l'aide d'un pont de capacité à la fréquence de 500 kilohertz, dont une des branches contient un condensateur étalon. Une correction est nécessaire pour tenir compte de la constante diélectrique des pointes d'alumine ou de quartz, différente de celle de l'air. Cette correction est de l'ordre de 1,4 p F. La capacité effective mesurée dans l'air à 20°C après que cette correction a été faite, a été trouvée égale à 333,6 p F., pour une cellule de 0,2 mm d'intervalle.

La constante géométrique est calculée par la relation :

$$K = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{C} = \frac{8,8541735 \times 1,00057}{333,6} = 0,026556 \text{ m}^{-1} \quad (64)$$

avec : ϵ_0 = constante diélectrique du vide

ϵ_r = constante diélectrique de l'air

Bien qu'en principe l'étalonnage soit indépendant de la coaxialité, il est en pratique souhaitable que la capacité mesurée soit proche d'une valeur minimum (voisine de celle déterminée à partir de la mesure des dimensions géométriques de l'intervalle) qui assure la parfaite coaxialité des deux cylindres. La non-cylindricité des cylindres peut être mise en évidence en faisant tourner le cylindre intérieur dans le cylindre extérieur, et leur non-coaxialité par des démontages et remontages successifs.

La constante géométrique a les dimensions de l'inverse d'une longueur; à une température donnée, elle est calculée à partir de sa valeur à 20°C et du coefficient de dilatation thermique α_{gr} de l'argent

$$K_T = \frac{K}{1 + \alpha_{gr}(T - 20)} \quad (65)$$

avec $\alpha_{ar} = 18,9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

L'idéal aurait été de mesurer la constante géométrique à toutes les températures, car la correction précédente ne prend pas en compte les changements de structure non-reversibles de l'argent qui se manifestent dès 500°C et qui peuvent modifier de façon appréciable l'intervalle entre les deux cylindres.

II - Corrections -

La simplicité apparente de la loi de Fourier (formule 63) est assez trompeuse car de nombreuses corrections doivent être appliquées à chacune des quantités mesurées.

II.1 - Corrections sur la puissance

Si l'on considère la puissance W mesurée, elle est égale à :

$$W = (V \pm \Delta V)(I \pm \Delta I) - Q_p - Q_r - Q_c \pm Q_{ext} \pm Q_{cns} \pm Q_{mh} \pm Q_{rch} \quad (66)$$

avec

V = tension mesurée aux bornes de la résistance chauffante

I = intensité du courant dans la résistance chauffante

Q_p = perte de chaleur par les pointes isolantes et les fils de mesure

Q_r = transfert de chaleur par radiation

Q_c = transfert de chaleur par convection

Q_{ext} = correction qui tient compte du fait que la tension n'est pas mesurée juste aux bornes de la résistance chauffante

Q_{cns} = perturbation due aux conditions non stationnaires

Q_{mh} = perturbation due aux inhomogénéités

Q_{rch} = perturbation due aux réactions chimiques éventuelles
(par exemple dissolution des picots d'alumine dans la vapeur d'eau)

La plupart de ces corrections sont difficiles, voire impossibles à appliquer. Cependant en vue d'exécuter des mesures valables, nous avons sélectionné une technique de mesure pour laquelle un nombre minimum de corrections est nécessaire.

1) Correction pour le transfert de chaleur "parallèle"

Cette correction prend en compte outre le transfert de chaleur par les pointes isolantes et les fils de mesure, une partie de la chaleur transmise par rayonnement. Différentes techniques ont été proposées pour annuler ou estimer ces pertes. Une méthode classique consiste à employer deux anneaux de garde et à annuler la température entre les surfaces en regard du cylindre intérieur et des anneaux de garde. Nous avons déjà dit que cette méthode a les mêmes inconvénients que ceux de la cellule à plaques horizontales à anneau de garde. Certains auteurs ont déterminé le transfert de chaleur parallèle par des mesures différentielles sous vide. Mais l'expérience montre que le champ de température sous vide est différent du champ de température sous atmosphère gazeuse, principalement parce que la résistance thermique du contact argent-alumine non négligeable dans le transfert de chaleur parallèle est profondément modifiée sous vide. Aussi, avons nous préféré adopter une autre méthode.

La conduction parallèle de chaleur (ramenée à une conductivité parallèle λ_p) corrige la valeur apparente de la conductivité thermique du fluide en expérience. Un calcul simple ne permet pas d'évaluer la grandeur de la conduction parallèle. Nous avons montré expérimentalement que les pertes parallèles de chaleur se font presque uniquement par les supports isolants et sont donc négligeables par les fils de thermocouple et d'amenée de courant. L'addition de n' picots aux n picots existant dans une première mesure, modifie les pertes dans un rapport correspondant aux pertes par picot, c'est-à-dire que :

$$\lambda'_p = \frac{\lambda_p}{n} (n + n') \quad (67)$$

de même la modification du diamètre de ces supports cylindriques conduit à une variation dans le même sens. Nous avons montré ensuite que la résistance thermique de contact argent-alumine jouait un rôle non négligeable. Un calcul fait pour des picots d'alumine et une résistance thermique de contact nulle entre l'argent et l'alumine, conduit dans le cas de l'argon à 1 bar et 25°C, à un flux de chaleur à peu près égal à travers

le gaz et à travers les pointes d'alumine; donc pour une conductivité apparente donnée, à des valeurs anormalement basses de la conductivité thermique de l'argon. D'autre part, l'utilisation de picots de nature différente, en l'occurrence quartz et alumine, dont le rapport des coefficients de conductibilité thermique $\frac{\lambda_{\text{alumine}}}{\lambda_{\text{quartz}}}$ est sensiblement égal à 10, devrait entraîner un rapport de conductivité parallèle du même ordre; en fait le rapport $\frac{\lambda_{\text{alumine}}}{\lambda_{\text{quartz}}}$ est voisin de 2. Ceci nous autorise à conclure que la résistance thermique de contact picot-argent entre pour une part importante dans la résistance thermique par laquelle s'effectuent les pertes. Une série d'expériences effectuées avec de l'argon à 25°C en fonction de la pression, et à 1 bar en fonction de la température, dans deux cellules différentes, l'une avec picots d'alumine, l'autre avec picots de quartz, a montré que la différence des conductivités thermiques apparentes mesurées à une même température et pression était constante, ceci entraîne $\lambda_{\text{alumine}} - \lambda_{\text{quartz}} = \text{constante} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ °C}^{-1}$. Nous avons supposé que cette dernière relation n'était possible que si λ_{alumine} et λ_{quartz} étaient séparément des constantes. Par ailleurs, la comparaison de nos résultats non corrigés aux valeurs les plus probables du coefficient de conductibilité thermique de gaz comme l'argon et l'hélium pour lesquels ce coefficient est très différent, montre que λ_p est sensiblement constant dans les deux cas. La résistance thermique de contact ne varie donc pas, dans la limite de précision de nos mesures avec la conductivité thermique des gaz étudiés. Cela signifie que la résistance thermique de contact ne fait pas intervenir, au moins en première approximation, la conduction thermique des gaz.

De l'ensemble de ces constatations expérimentales, nous concluons que si nous ne pouvons calculer λ_p , nous pouvons déterminer cette correction par référence à un gaz bien connu, comme l'argon pour lequel nous avons pris la valeur :

$$\lambda = 17,4 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ °C}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C et } 1 \text{ atm.}$$

Ainsi $\lambda_p = 1,6 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ °C}^{-1}$, pour une cellule à picots de quartz d'espacement 0,2 mm. Cette méthode revient à faire des

mesures absolues de différences de conductivités thermiques, elle n'est donc pas pour autant relative.

2) Correction pour le transfert de chaleur par radiation Q_r

Le transfert de chaleur simultané par conduction, convection, rayonnement, dans une couche fluide absorbante et dispersive a fait l'objet de nombreuses études. Alors que la formulation du transfert de chaleur par conduction et convection conduit à des équations différentielles, celles du rayonnement conduit à des équations intégrales. Une détermination des flux d'énergie, dans une enceinte contenant un milieu absorbant et dispersif, nécessite la solution d'un système d'équations de conservation à savoir : l'équation différentielle du mouvement, l'équation integrodifférentielle d'énergie et une équation intégrale exprimant l'intensité en chaque point du milieu. Le transfert par rayonnement est compliqué car le flux rayonné dépend des propriétés et de la géométrie du système.

La complexité du problème a conduit de nombreux auteurs à adopter des approximations. La convection est en général supposée négligeable ; le problème revient à rechercher la solution de l'équation integrodifférentielle du couplage conduction-rayonnement. L'équation de transport n'a pu être résolue dans le cas général, mais quelques cas particuliers ont été étudiés. Ainsi POLTZ (90) a analysé la composante du transport de chaleur par rayonnement à travers des couches liquides dont le toluène, placées entre deux plaques parallèles émettrices et réfléchissantes. Le développement de POLTZ a ensuite été généralisé par KOHLER (91) qui a tenu compte de la variation avec la fréquence du coefficient d'absorption et de l'indice de réfraction du liquide ainsi que de l'émissivité des plaques. L'influence du transfert de chaleur par rayonnement sur la conductivité thermique apparente des gaz qui absorbent et émettent les radiations a été évaluée par LEIDENFROST (92) (93). L'auteur a présenté quelques résultats pour un gaz gris, basés sur le coefficient d'absorption moyen de Planck et l'émission radiative locale intégrée des raies non-grises. L'auteur a montré que le

rapport de la chaleur transférée par radiation à la chaleur totale passe par un maximum au milieu de la couche, il en résulte une altération du profil de température linéaire dû à la conduction seule. Pour la vapeur d'eau, l'auteur constate que les résultats ne sont pas influencés par la différence de température et que la correction de radiation, évaluée à la surface chaude, est sensiblement la même dans l'approximation de gaz gris ou non gris quand l'émissivité des plaques est faible ($\epsilon_a : 0,1$)

Nous avons tenté d'étudier l'influence de l'émissivité des parois sur le transfert par conduction à travers un fluide de conductivité thermique élevée : l'eau. L'expérience a été réalisée à température ambiante après dépôt d'une couche de sulfure d'argent noire sur les parois cylindriques de la cellule. Nous n'avons pas observé de variations importantes de la conductivité thermique apparente de l'eau. Les valeurs étaient environ 1 % plus faibles que les valeurs initiales. Cet écart ne semble pas imputable à la radiation, mais plutôt à une perturbation de la mesure de la différence de température due aux couches isolantes de sulfure d'argent. Nous en concluons que l'influence de la radiation est négligeable à la température ambiante.

A haute température nous avons évalué grossièrement l'importance relative de la transmission par radiation par la relation de Stefan-Boltzmann qui se réduit à :

$$Q_r = 4 \epsilon_a \sigma_s S \Delta T T_m^3 \quad (68)$$

si la différence de température entre les deux cylindres est faible par rapport à la température absolue moyenne T_m , (avec ϵ_a : pouvoir émissif de l'argent, S : surface émissive moyenne, σ_s : constante de Stefan-Boltzmann). Cette approximation revient à supposer que toute l'énergie emmagasinée par le gaz est réémise, donc que le gaz est non absorbant.

Le facteur de forme dû à la géométrie cylindrique est supposé avoir une influence négligeable sur le transfert par rayonnement, cette hypothèse est permise quand le rapport de la largeur de l'intervalle au diamètre du cylindre intérieur est faible. En remplaçant ΔT par sa valeur KQ/λ dans la relation (68), il vient :

$$\frac{Q_r}{Q} = \left(\frac{4 \epsilon_a \sigma_s S T_m^3}{\lambda} \right) K \quad (69)$$

Cette relation corrobore une conclusion qualitative évidente, à savoir que le rapport de la quantité de chaleur transmise par radiation à la quantité de chaleur transmise par conduction est d'autant plus petit que la constante de la cellule est plus faible, donc que l'épaisseur de gaz est plus faible.

D'autre part, la conductivité thermique apparente qui correspond à la puissance émise totale W est égale à

$$\lambda_{ap} = K \frac{W}{\Delta T} = K \frac{Q + Q_r}{\Delta T} = \lambda + 4 K \epsilon_2 \sigma_2 S T^3 \quad (70)$$

et en posant $4 \epsilon_2 \sigma_2 S T^3 = \alpha_R$ (71)

$$\lambda_{ap} = \lambda + \alpha_R K \quad (72)$$

Si nous faisons une étude dans deux cellules différentes ayant des constantes K_1 et K_2 qui correspondent à des intervalles de 0,2 mm et de 0,4 mm respectivement; nous aurons $K_2 = 2 K_1$. A une même température et à une même pression nous déduisons de

$$\lambda_{ap_1} = \lambda + \alpha_R K_1 \quad (73)$$

et de $\lambda_{ap_2} = \lambda + \alpha_R K_2 = \lambda + 2 \alpha_R K_1$ (74)

la relation $\lambda_{ap_2} - \lambda_{ap_1} = \alpha_R K_1$ (75)

Nous avons ainsi une possibilité de connaître le transfert de chaleur par rayonnement. Cette comparaison a été faite à 450°C, pour un gaz transparent: l'argon, et un gaz absorbant: le gaz carbonique. Le coefficient d'absorption est défini par :

$$\kappa = \frac{1}{e} \log \frac{I'_0}{I'} \quad (76)$$

e étant l'épaisseur de gaz, I'_0 et I' les intensités du rayonnement avant et après passage. La variation de la transmission due à l'absorption qui est fonction de l'épaisseur sera également prise en compte dans la différence des conductivités thermiques apparentes. A 450°C, nous avons obtenu les valeurs suivantes pour $\alpha_R K_1$ exprimées, en $W m^{-1} ^\circ C^{-1}$.

Tableau III

Variation du coefficient $\alpha_R K_1$ à 450°C avec la densité

Densité kg/m ³	1	100	200	300	400
Argon	0,9	1,1	0,8	0,8	1,1
CO ₂	0,6	0,9	0,8	0,9	1,4

Etant donné que l'ordre de grandeur de $\alpha_R K_1$ est inférieur à la précision de nos données, il est difficile de tirer des conclusions sur la variation de ce coefficient avec le gaz étudié ou la densité, aussi avons nous admis que $\alpha_R K_1$ était le même pour tous les gaz à une température donnée. Ce coefficient d'après le tableau III est de l'ordre de 0,8 W m⁻¹ °C⁻¹ à 450°C, il est sensiblement égal à celui que l'on obtient par la formule (68) en prenant $\epsilon_s = 0,04$ et $S = 80$ cm². Nous n'avons pu faire une comparaison entre les conductivités apparentes, mesurées dans les deux cellules précédentes au delà de 450°C, par suite des modifications de structure de l'argent qui changent de façon appréciable à la fois la constante de la cellule et l'émissivité des surfaces en regard. A partir de 550°C et jusqu'à 700°C, nous avons effectué seulement une seule série de mesures à l'aide de la cellule de 0,4 mm d'intervalle, en calculant l'importance de la transmission par radiation par la formule (68) avec $\epsilon_s = 0,04$.

3) Correction pour le transfert de chaleur par convection

Les corrections pour la convection naturelle peuvent être évitées, en sélectionnant une mince couche de fluide (ici 0,2 mm), en effectuant des mesures à l'aide de petites différences de température, et en assurant un profil de température longitudinal rigoureusement uniforme. La convection étant proportionnelle à la différence de température et la conductivité thermique indépendante de cette différence de température,

l'absence de convection peut être mise en évidence par des variations de la puissance injectée dans le cylindre émetteur. En général cette méthode n'est pas applicable dans la région critique, car la variation de la puissance dissipée modifie l'état d'équilibre stationnaire du gaz.

La généralisation des mesures sur les transferts de chaleur a montré que le régime convectif était relié au nombre de RAYLEIGH (produit des nombres de GRASHOF et de PRANDTL),

$$Ra = Gr Pr = \frac{g \beta \varrho^2 c_p e^3 \Delta T}{\eta \lambda} \quad (77)$$

avec g = accélération de la pesanteur

β = coefficient de dilatation

ϱ = densité

c_p = chaleur spécifique à pression constante

e = intervalle entre les deux cylindres

ΔT = différence de température provoquant le mouvement

η = viscosité

λ = conductivité thermique

Dans l'expression ci-dessus le coefficient de dilatation à pression constante est donné par :

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (78)$$

Il est évident que β devient infini quand ΔT tend vers zéro, c'est-à-dire pour des changements de phase de premier ou de second ordre, quand les variations de volume ont lieu à température constante. Ainsi le nombre de Rayleigh devient infini lors de la disparition du gradient de température. Dans la région critique le nombre de Rayleigh croît rapidement, surtout par suite de l'augmentation importante de β et c_p . L'utilisation de ce nombre sans dimension est basée sur l'hypothèse de la constance des propriétés physiques de la couche gazeuse, avec la température et la densité, donc avec la position dans le fluide. En fait dans la région critique cette condition est loin d'être satisfaite pour une couche cylindrique verticale, par suite de la stratification de la densité en fonction de la hauteur.

Pour un fluide Newtonien, la convection laminaire existe

pour toute valeur de R_a , sa mise en évidence est un problème de précision pour R_a petit. Les conditions de naissance d'échange convectif, dans une couche gazeuse ou liquide entre deux cylindres coaxiaux, ont été étudiées par KRAUSSOLD (94) qui a montré que le transfert de chaleur par convection laminaire devenait appréciable pour $R_a > 1000$ et que la quantité de chaleur transmise était semblable pour une cellule verticale ou horizontale. Le calcul de la convection laminaire entre deux plaques planes, indéfinies, verticales et parallèles, a été effectué par BATCHELOR (95).

Partant de l'équation de l'hydrodynamique pour un courant non turbulent, l'auteur obtient pour l'énergie transportée par convection laminaire une relation qui, rapportée à une géométrie cylindrique s'écrit :

$$Q_c = R_a \frac{\lambda \Delta T}{720} 2\pi r \quad (79)$$

avec r : rayon de la couche fluide.

Nous avons utilisé cette dernière relation pour calculer le rapport de la chaleur transmise par convection Q_c à la chaleur transmise par conduction Q

$$\frac{Q_c}{Q} = \frac{R_a K}{720} 2\pi r \quad (80)$$

Notons que pour un nombre de Rayleigh de 1000, environ 0,5 % de la quantité de chaleur est transportée par convection, ce qui est conforme aux mesures de KRAUSSOLD.

4) Correction d'extrémité de la résistance chauffante

Cette correction est due au fait que la puissance émise dans le cylindre intérieur n'est pas mesurée rigoureusement aux bornes de la résistance chauffante. Elle est de l'ordre de 1 % dans notre dispositif expérimental

5) Les corrections dues aux flux de chaleur parasites provoqués par des conditions non-stationnaires peuvent être minimisées, en répétant les mesures et en attendant suffisamment longtemps entre chaque mesure.

II.2 - Correction sur la différence de température

Si l'on considère la différence de température ΔT mesurée, nous avons vu que celle-ci pouvait être perturbée par des phénomènes d'adsorption, cependant deux autres corrections doivent également être envisagées. La première ΔT_A est due à l'accommodation à la paroi. La seconde ΔT_s provient d'une mesure de différence de température effectuée dans la paroi solide et non dans la couche gazeuse

$$\Delta T = \Delta T_{\text{mes}} - \Delta T_A - \Delta T_s \quad (81)$$

1) Effet de l'accommodation à la paroi

Une relation théorique, développée à partir de la théorie cinétique, montre que la discontinuité à la paroi, mesurée par la largeur du saut de température, est reliée au coefficient d'accommodation: a , à la pression P et aux autres propriétés du gaz, de la façon suivante (96) :

$$g' = \frac{2 - a'}{a'} (2\pi RT)^{1/2} \frac{\lambda_{ap}}{(\gamma + 1) C_v P} \quad (82)$$

avec λ_{ap} = conductivité thermique apparente

$\gamma = C_p / C_v$ rapport des chaleurs spécifiques

A pression élevée cette discontinuité disparaît, la relation précédente n'est donc applicable qu'aux gaz peu denses. La chaleur conduite, par unité de surface et par degré de différence de température entre cylindres coaxiaux, peut être exprimée en fonction de la conductivité thermique apparente du milieu λ_{ap} , des rayons r_1 et r_2 des deux cylindres, et des largeurs g'_1 et g'_2 des domaines où se produisent le saut de température au voisinage des deux surfaces. Nous aboutissons à la relation suivante

$$\frac{W}{S \Delta T} = \frac{\lambda_{ap}}{r \left[\text{Log} \left(\frac{r_2}{r_1} \right) + \frac{g'_1}{r_1} + \frac{g'_2}{r_2} \right]} \quad (83)$$

En combinant ces deux équations

$$\frac{\Delta T}{W} = \frac{\text{Log} (r_2 / r_1)}{2 \pi \lambda_{ap} l} + \frac{B_a}{P} \left(\frac{\sqrt{T_1}}{r_1} + \frac{\sqrt{T_2}}{r_2} \right) \quad (84)$$

où
$$B_a = \sqrt{\frac{2\pi M}{R}} \frac{1}{2\pi l} \frac{2 - a'}{2a(C_v/R + 1/2)} \quad (85)$$

L'équation (84) montre que la représentation de $\Delta T/W$ en fonction de $1/P$ est une ligne droite, dont l'intersection avec l'axe des ordonnées donne la valeur de la conductivité thermique et dont la pente donne le coefficient d'accommodation.

Une équation qui à la même forme que l'équation (84), peut être dérivée pour les extrémités de la cellule. La prise en considération de cette correction est particulièrement importante pour les gaz à poids moléculaire relativement faible et à hautes températures. Cependant, même à des températures peu élevées, pour des gaz légers, en particulier l'hélium et l'hydrogène, nous avons constaté que la décroissance de la courbe des conductivités thermiques aux pressions moyennes (comprises entre 1 et 10 bars), pouvait être interprétée par une expression analogue à l'équation (84) ; aussi, avons nous attribué cette décroissance à l'effet d'accommodation à la paroi.

2) Correction due à la position des thermocouples

La température de la surface est mesurée indirectement par des thermocouples placés dans la paroi, aussi cette température doit être corrigée pour obtenir la valeur de la température de la surface. Il est également nécessaire d'évaluer les perturbations du champ de température par les logements des thermocouples.

L'homogénéité des températures et des différences de températures lues a été contrôlée en plaçant des thermocouples dans les différents logements ménagés dans les deux cylindres. Nous n'avons pas observé d'écart décelable de température. Une étude analogique entre le champ de potentiel et le champ de température a montré que les isothermes étaient déformés au voisinage des trous de thermocouples, mais qu'il y avait identité entre la température mesurée dans l'axe du trou et la température vraie. La forme de la correction adoptée pour tenir compte du gradient de température dans la paroi de la cellule d'argent

est la suivante :

$$\lambda = \lambda_{ap} \left(1 + \frac{E}{\lambda_{ag} e} \lambda \right) \quad (86)$$

avec E : distance entre le point milieu du logement des thermocouples en regard

e : épaisseur de la couche fluide

λ_{ag} : conductivité thermique de l'argent

Dans le cas présent $E = 3,5 \text{ mm}$ $e = 0,2 \text{ mm}$

$\lambda_{ag} = 420 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ par suite $\frac{E}{\lambda_{ag} e} = 0,0416 \text{ m}^{\circ}\text{C W}^{-1}$

Nous avons fait l'approximation $\lambda_{ap} \cdot \lambda = \lambda_{ap}^2$

II.3 - Corrections de la constante de la cellule

Ces corrections sont dues principalement à l'effet de la température et de la pression. La variation de la constante avec la température a été calculée suivant la formule (65). Nous avons vérifié qu'il n'y avait pas eu déformation irréversible de l'intervalle entre les deux cylindres par une nouvelle mesure de la constante à la fin des expériences. D'après les données de compressibilité de l'argent à la température ordinaire, l'effet de la compression de l'argent est négligeable (de quelques 10^{-4} au maximum (17))

Des mesures effectuées avec une cellule, pour laquelle la non-coaxialité entre les deux cylindres est grande, ont montré que les conductivités thermiques apparentes étaient plus élevées que dans une cellule à cylindres parfaitement coaxiaux. Les isothermes $\lambda = f(p)$ ont, en outre, tendance à remonter quand la densité diminue, cet effet est d'autant plus marqué que le gaz est léger. Ceci peut s'expliquer par l'inhomogénéité du champ de température qui se traduit par une sous-évaluation de la différence de température entre les deux cylindres.

CHAPITRE IV

CONDUITE D'UNE MESURE DE CONDUCTIVITE THERMIQUE ET ESTIMATION DE LA PRECISION DE NOS MESURES

I - Exemple d'une mesure expérimentale

Argon

$T = 500,7^{\circ}\text{C}$

$P = 1039$ bars

Lorsque l'équilibre de température et de pression est atteint, nous mesurons la différence de température, traduite en différence de potentiel Δe_0 , entre les deux cylindres, à puissance nulle. Cette différence de température est due aux f.e.m. parasites et au gradient de température initial existant dans la cellule (pour cette mesure la différence de potentiel Δe_0 est nulle).

Le courant de chauffage du cylindre émetteur est ensuite établi. Sa valeur, déduite de la mesure de la tension aux bornes d'une résistance étalon de $0,01 \Omega$, a été trouvée égale à $0,58216$ A. La tension lue aux bornes d'un diviseur de tension de 1000, est de $5,9665$ mV. La puissance mesurée a pour valeur $3,47346$ W, et la puissance émise à travers l'intervalle annulaire qui représente $98,85 \%$ de la puissance mesurée est de $3,43352$ W.

Lorsque le nouvel équilibre est atteint, c'est-à-dire lorsque la différence de température, la température et la pression restent constantes en fonction du temps, nous mesurons la différence de température $\Delta e = 62,3 \mu\text{V}$ et la température

$$e_c = 4219,5 \mu\text{V}$$

La différence de température vraie est $\Delta e_1 = \Delta e - \Delta e_0 = 62,3 \mu\text{V}$. La température moyenne du gaz est obtenue en ajoutant $\Delta e/8$, à la température mesurée dans le cylindre extérieur, car il y a huit jonctions de thermocouples en série

$$(e_c)_{\text{moy}} = 4219,5 \mu\text{V} + 7,78 \mu\text{V} = 4227,28 \mu\text{V}.$$

Pour la température et la différence de température, la conversion des forces électromotrices en degré est obtenue en utilisant les "British Standards Institutions Tables" BS 1826 (car les thermocouples étaient anglais). Nous avons tracé des courbes

d'interpolations à l'aide de ces tables qui nous ont permis de connaître la pente de la courbe du thermocouple à chaque température. Nous avons ainsi trouvé que 4227,3 μV correspondent à 500,7 °C et que la pente de la courbe du thermocouple Pt/Pt Rh. 10 % à cette température est $\mu = 9,878 \mu V/^{\circ}C$

La constante de la cellule a été calculée à 500,7 °C, en utilisant la relation (65), et a été trouvée égale à 0,026317 m^{-1} . La conductivité apparente est ensuite obtenue par la formule :

$$\lambda_{ap} = K_t \frac{W}{\Delta e_i} \quad 4\mu = 57,3 \times 10^{-3} \text{ W } m^{-1} \text{ } ^{\circ}C^{-1}$$

Ayant ainsi une bonne approximation de λ , nous pouvons faire successivement les corrections de conduction parallèle et de position de thermocouples.

$$\lambda_{ap} = (\lambda_{ap} - \lambda_p) = 57,3 \cdot 10^{-3} - 1,6 \cdot 10^{-3} = 55,7 \cdot 10^{-3} \text{ W } m^{-1} \text{ } ^{\circ}C^{-1}$$

$$\lambda_{ap} = (\lambda_{ap} + 0,0416 \lambda_{ap}^2) = 55,7 \cdot 10^{-3} + 0,1 \cdot 10^{-3} = 55,8 \cdot 10^{-3} \text{ W } m^{-1} \text{ } ^{\circ}C^{-1}$$

Une seconde mesure effectuée avec une puissance différente, qui entraîne un ΔT différent, a conduit à la même valeur de la conductivité thermique apparente. Nous en déduisons que le transport convectif qui est fonction de la différence de température est négligeable.

La quantité de chaleur rayonnée est

$$Q_r = 4 \epsilon_2 \sigma_s S \Delta T \quad T^3 = 0,06646 \text{ W}$$

d'où l'on déduit

$$\lambda = \lambda_{ap} \frac{W - Q_r}{W} = 54,7 \cdot 10^{-3} \text{ W } m^{-1} \text{ } ^{\circ}C^{-1}$$

La pression de l'argon, mesurée à l'aide d'un manomètre type Bourdon, a été trouvée égale à 1039 bars.

II - Estimation de la précision de nos mesures

Les divergences qui existent entre les résultats des travaux antérieurs sont en général très supérieures aux erreurs énoncées par leurs auteurs respectifs. Ceci nous a rendu prudent dans l'évaluation de la précision de nos mesures. Nous distinguerons les erreurs accidentelles et les erreurs systématiques.

II.1 - Les erreurs accidentelles

Les erreurs accidentelles sont estimées par les écarts

entre les points expérimentaux et les courbes lissées. Sauf pour quelques domaines particuliers (point critique, hélium au voisinage de la pression atmosphérique), les données ne comportent pas en général d'écarts supérieurs à 1,5 % par rapport aux valeurs moyennes obtenues par lissages successifs, dans le diagramme d'isothermes $\lambda = f(p)$, ou le diagramme d'isobares $\lambda = f(T)$. Etant donné le grand nombre de points expérimentaux qui pondèrent cet écart maximum, il est probable que les erreurs accidentelles n'affectent pas les résultats d'une erreur relative supérieure au dixième de l'écart maximum, soit 0,15 %.

II.2 - Les erreurs systématiques

1) Erreur due aux impuretés

Les données sur la pureté et la provenance du gaz sont rassemblées dans le tableau IV.

Gaz	Pureté en %	Provenance
Argon	99,995	Air Liquide
Hélium	99,997	Air Products (U.S.A.)
Hydrogène	99,995	Air Liquide
Azote	99,995	Air Liquide
Gaz Carbonique	99,9	Oxhydrique Française
Méthane	99,9	Air Liquide
Ethane	99,9	Air Liquide

Tableau IV

Pureté et provenance des gaz étudiés

Ces puretés ont été jugées suffisantes pour ne pas introduire d'erreur.

2) Erreur sur la mesure de la pression

La pression est connue à 1 bar près, la variation de conductivité étant au maximum de $15 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}$ pour 100 bars, ce qui représente une erreur de 0,15 %.

3) Erreur sur la mesure de la température

L'étalonnage des thermocouples à l'aide d'un thermocouple étalonné au "National Bureau of Standards" donne une incertitude de $\pm 0,2$ °C par rapport à l'échelle internationale.

La sensibilité de la mesure de température est de l'ordre de 0,01°C. Nous considérons que la température est connue à $\pm 0,3$ °C, ceci conduit, pour une variation de $\Delta\lambda/\Delta T$ au plus égale à $0,00040 \text{ W m}^{-1}\text{°C}^{-2}$, à une erreur sur la conductivité thermique de l'ordre de 0,1 %.

4) Erreur sur la constante de la cellule

La valeur de la capacité électrique de la cellule est reproductible à moins de 0,5 p.F près, ceci entraîne une incertitude du même ordre de grandeur sur la conductivité thermique, égale en valeur absolue à $\frac{0,5}{333} = 0,15$ %

L'erreur sur la constante due à la compression de l'argent a été estimée de l'ordre de 0,1 %.

L'erreur sur la constante due à une erreur sur le coefficient de dilatation de l'argent (Equation 65) étant supposée négligeable, la constante est connue à mieux que 0,25 %.

5) Erreur sur la puissance effective transmise par conduction

L'erreur due au potentiomètre est très inférieure aux autres sources d'erreurs. L'erreur sur la mesure de la puissance, qui est inférieure à 0,01 %, est supposée négligeable.

L'erreur sur le "transfert de chaleur parallèle" dépend de la précision avec laquelle la conductivité thermique de l'argon à 25°C est connue. Celle-ci a été calculée à partir de l'équation

$$\lambda \cdot 10^3 = \frac{1,557 \tau^{1/2}}{1 + \frac{170,5}{T \cdot 10^{3/2}}} \quad \text{W m}^{-1} \text{°C}^{-1}$$

proposée par KEYES et VINES (97), pour représenter la conductivité thermique de l'argon à la pression atmosphérique en fonction de la température et a été trouvée égale à $17,4 \text{ W m}^{-1} \text{°C}^{-1}$ à 25°C. Cette valeur est 1,3 % plus faible que la valeur $17,63 \text{ W m}^{-1} \text{°C}^{-1}$ obtenue par le calcul à l'aide de la relation $\lambda = 25 \eta c_v$ avec η égal à 226,28 micropoise (KESTIN et WHITELAW (98)). Si l'on

suppose que la valeur $17,63 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, est la valeur maximale possible de la conductivité thermique de l'argon à 25°C , l'écart moyen, qui est la moitié de l'écart maximum, correspond donc à 0,65 % de la conductivité thermique de l'argon à 25°C . La conductivité thermique des gaz étudiés étant supérieure à la valeur de référence ainsi choisie, l'erreur sur la conductivité thermique due à l'incertitude sur la détermination de la conductivité parallèle sera au plus égale à 0,65 %.

L'absence de convection a été vérifiée dans la presque totalité du domaine étudié par des mesures aux mêmes pression et température, mais à ΔT différents; aussi l'erreur due à la convection a-t-elle été supposée négligeable. Dans la région critique, où la convection est importante, l'extrapolation des valeurs de la conductivité thermique à $\Delta T = 0$, ne permet pas, en général, de s'affranchir de la perturbation provoquée par les transferts convectifs. Cette extrapolation suppose en effet, que toutes les autres propriétés du gaz restent constantes, ce qui en général n'est pas le cas. Aussi, dans cette région, avons nous choisi le nombre de Rayleigh, comme critère de convection. L'erreur sur la connaissance du nombre de Rayleigh estimée à 10 %, entraîne une erreur sur le transport convectif de 12 %. Le rapport de la chaleur transmise par convection à celle transmise par conduction étant au plus de quelques pour cent, l'erreur sur la conductivité thermique sera dix fois plus faible.

Cette valeur est toutefois sujette à caution, car elle est basée sur une convection en courroie calculée par la formule (79), alors qu'une convection par cellules peut également être envisagée.

Etant donné que la solution générale de l'équation intégrodifférentielle qui régit le transfert de chaleur couplé par conduction et radiation est inconnue, l'erreur sur la transmission par radiation est difficile à calculer. En outre, le pouvoir émissif de l'argent n'a pas été mesuré in situ et sa valeur est incertaine. Les tables donnent en général $\epsilon_p = 0,02$ pour l'argent parfaitement poli, mais l'expérience montre que

$\epsilon_a = 0,04$ semble plus proche de la réalité, par suite de la modification de l'état de surface avec la température. Les perturbations du gradient de température sont également difficiles à estimer. Nous pensons que la quantité de chaleur transmise par radiation est connue à 50 % près, ceci entraîne des erreurs sur la conductivité thermique, croissantes avec la température, de l'ordre de 0,3 % à 400 °C, 0,5 % à 500 °C, 1,5 % à 600 °C et 2 % à 700 °C. L'erreur totale sur la conductivité thermique, due aux incertitudes sur les pertes de chaleur et sur la quantité de chaleur transmise par radiation, serait de l'ordre de 1,3 % à 400 °C et 3 % à 700 °C.

6. Erreur sur la différence de température.

Une erreur systématique sensible sur la mesure de la f.e.m. correspondant à la différence de température ne pourrait provenir que de f.e.m. parasites dans la partie du circuit entre soudures de thermocouples et potentiomètres. Des mesures faites aux mêmes pressions et températures, pour différents ΔT , n'ont pas montré de fluctuation supérieure à la précision de mesure, soit $0,1 \mu V$. Nous n'avons donc tenu compte que de la précision avec laquelle nous mesurons la différence de température. L'erreur absolue sur la mesure des forces électromotrices est :

$$\frac{\Delta(\Delta e) - \Delta(\Delta e_0)}{\Delta e - \Delta e_0} \quad \text{Pour } \Delta e - \Delta e_0 > 50 \mu V, \text{ ce}$$

qui est en général toujours le cas :

$$\frac{\Delta(\Delta e) - \Delta(\Delta e_0)}{\Delta e - \Delta e_0} \sim \frac{0,2}{50} = 0,4 \%$$

La conversion des forces électromotrices en différences de température n'entraîne pas d'erreur supérieure à 0,1 %, sur la conductivité thermique. Par suite de l'imprécision sur la position des extrémités de thermocouples, l'évaluation correcte de la chute de température dans les parois est sujette à caution et nous pensons qu'il est raisonnable de la considérer

connue à 50 %, ce qui entraîne une erreur possible de 0,1 % sur la conductivité thermique. L'erreur maximale sur la différence de température est donc de 0,6 %. Si l'on suppose que toutes les autres erreurs sont négligeables, l'erreur totale optimale sur la conductivité thermique sera de 2,5 % à 400 °C et 4,5 % à 700 °C.

Etant donné le grand nombre de sources d'erreurs, il est peu probable qu'elles soient toutes dans le même sens, et il serait donc logique de penser que la précision de nos mesures est supérieure à 2,5 % jusqu'à 400 °C, qui est l'erreur maximale dans les conditions les plus défavorables.

CHAPITRE V

RESULTATS DES MESURES POUR DIFFERENTS GAZ.

Par la méthode des cylindres coaxiaux, nous avons effectué plusieurs séries d'expériences. Les cellules utilisées avaient en général un intervalle de 0,2 mm, jusqu'à 500 °C, et de 0,4 mm, de 350 °C à 700 °C. Un intervalle plus important a été choisi à haute température pour réduire les conséquences de la modification de l'état de surface qui se manifeste pour l'argent dès 500 °C. Les données à la pression atmosphérique ont été calculées en prenant comme référence la valeur de la conductivité thermique de l'argon $\lambda_{ar} = 17,4 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$ à 25 °C et 1 atm. Cette valeur a été proposée par KEYES et VINES (97) à la suite d'une étude critique des données expérimentales de conductivité thermique de l'argon. (cf. page 86)

L'équilibre thermodynamique étant plus long à atteindre après une variation de température qu'après une variation de pression, toutes les mesures ont été effectuées à température constante, en faisant varier la pression. Mais une variation de pression provoque une modification des échanges thermiques entre l'enceinte haute pression et la cellule ; il s'ensuit une légère variation de la température dans la cellule. Toutes les mesures seront ramenées à la température ronde T_r considérée en utilisant la relation

$$\lambda(\rho, T_r) - \lambda(\rho, T_e) = a(T_r - T_e) = \lambda(0, T_r) - \lambda(0, T_e) \quad (87)$$

où T_e est la température de l'expérience. Dans le but de réduire le volume des tableaux de données, la conductivité thermique a été déterminée graphiquement sur les diagrammes d'isothermes $\lambda = f(\rho)$, pour des valeurs rondes de la densité ou de la pression correspondante. Parfois, des diagrammes d'isobares ont été tracés, à partir de ces tableaux, pour vérifier la cohérence des données obtenues. La conductivité thermique est exprimée en $\text{W m}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$, la température en degré Celsius, la densité en Kg/m^3 , la pression en bar.

I - Conductivité thermique de l'argon

II - Résultats à la pression atmosphérique.

Pour l'argon , les données à 1 bar sont représentées dans le tableau V.

TABLEAU V

Conductivité thermique de l'argon à 1 bar.

T °C	25	75	97	140	161	193	202	227	251	270	293	298	349
λ W m ⁻¹ °C ⁻¹	17,4	19,5	20,5	22,4	23,6	25,0	25,5	26,5	27,4	28,4	29,3	29,7	31,5

T °C	373	401	410	451	475	502	527	558	668	704
λ W m ⁻¹ °C ⁻¹	32,6	33,4	33,6	34,7	35,7	36,6	37,7	38,8	42,3	43,7

De nombreuses études ont été faites antérieurement sur la conductivité thermique de l'argon à la pression atmosphérique. Ainsi, KANNULUIK et CARMAN (99) ont étudié très en détail sa conductivité thermique de -183 °C à 306 °C, sur une installation expérimentale basée sur le principe du fil chaud. SCHOTTKY (100) a étudié sa conductivité thermique, entre 100 et 500 °C, également par la méthode du fil chaud. ROTHMAN (101) a réutilisé la méthode des cylindres coaxiaux pour mesurer la conductivité thermique de l'argon jusqu'à 690 °C ; au-dessus de 500 °C, la dispersion de ses points est assez importante. Après les travaux de GARDINER et SCHAFER (102), puis de LEHMANN (103), SCHAFER et REITER (104) ont mesuré la conductivité thermique de l'argon dans un très grand

intervalle de température, jusqu'à 1100°C, par la méthode du fil chaud. Lors du traitement des mesures, les corrections dues au rayonnement et aux déperditions de chaleur croissent jusqu'à 30 %. CHEUNG (105) a mesuré les conductivités thermiques de l'argon et de mélanges jusqu'à 300°C. VINES (36) a déterminé la conductivité thermique de l'argon pour quatre températures (260°C, 550°C, 760°C et 900°C). SENFTLEBEN (106) puis VARGAFTIK et ZIMINA (107) ont mesuré, par la méthode du fil chaud, la conductivité thermique de l'argon entre 38 et 928°C, à des pressions

$P \leq 1$ atm. Ces derniers auteurs ont fait une étude critique des données antérieures et montré qu'il y avait concordance avec la plupart d'entre elles, moyennant certaines corrections sur le saut de température au voisinage de la paroi. Citons encore les travaux de PETERSON et BONILLA (82), de GAMBHIR et SAXENA (108) de MUKHOPADYAY et BARUA (109). La figure 21 montre que les écarts, entre les données rapportées par ces différents investigateurs et une courbe moyenne passant par nos points expérimentaux, sont en général inférieurs à 4% et 3 % par rapport aux données de VARGAFTIK et ZIMINA (107).

1.2 - Resultats à haute pression

LENOIR et COMINGS (10) ont étudié expérimentalement la relation entre la conductivité thermique de l'argon et la pression, à des températures de 41,1 et 52,8°C, par la méthode des cylindres coaxiaux. KEYES (110) (111) a également utilisé la méthode des cylindres coaxiaux dans un large intervalle de température (-186,3 à 300°C) et jusqu'à des pressions de 20 atm. TSEDERBERG, POPOV, MOROSOVA (14) ont travaillé entre -70°C et 400°C et à des pressions comprises entre 1 et 500 Kg/cm², utilisant la méthode du fil chaud. En 1963, MICHELS, SENGERS et VAN DER KLUNDERT (2) ont renouvelé les expériences de conduction, dans le même intervalle de variation des paramètres que dans l'article de MICHELS, BOTZEN, FRIEDMAN et SENGERS (28). L'installation a été modifiée par rapport à celle utilisée antérieurement, pour éliminer des effets thermoélectriques parasites qui conduisaient à une surestimation de la conductivité thermique

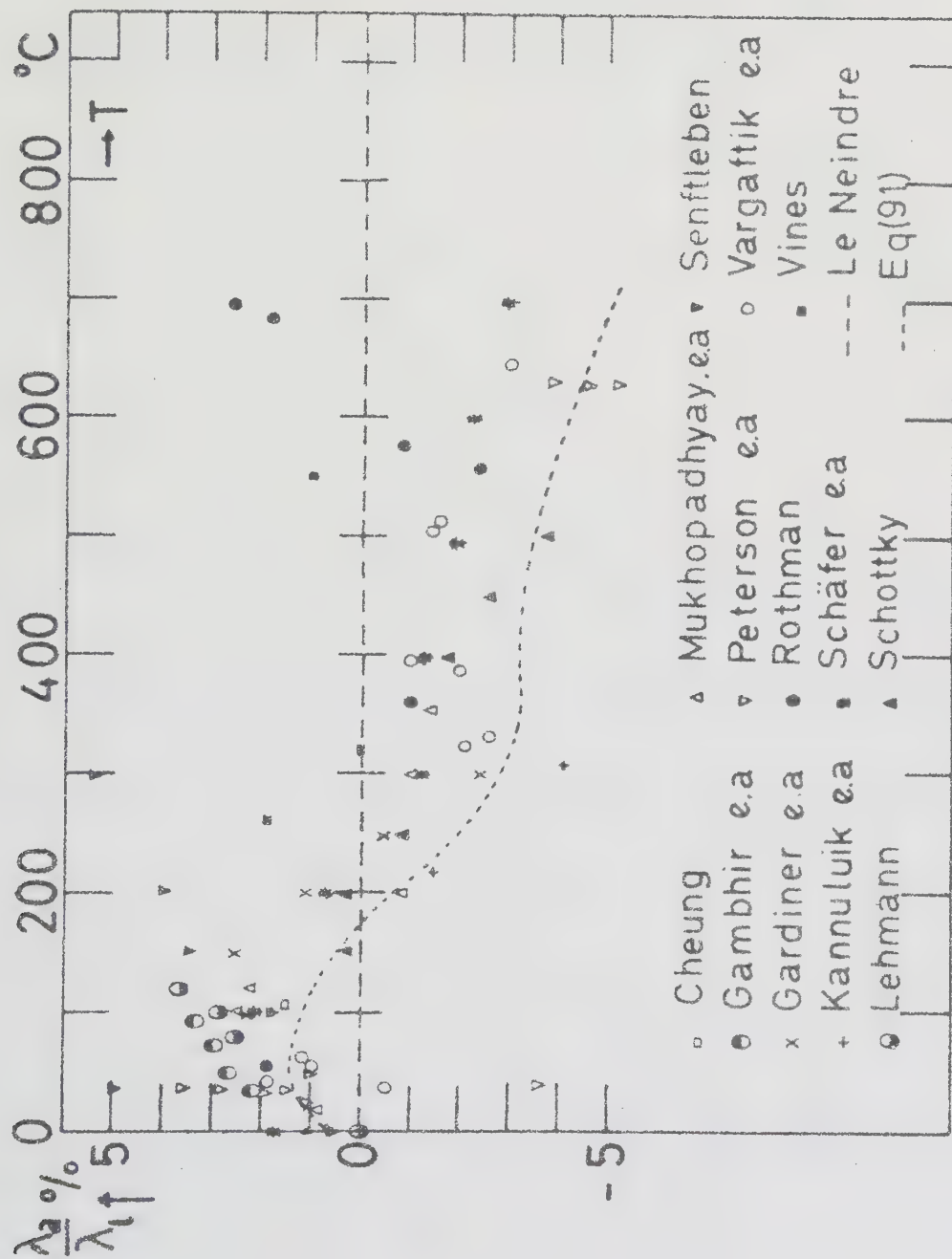


FIG. 21 : Ecart pour la conductivité thermique de l'argon à 1 atm entre les données de divers auteurs et les nôtres

Conductivité thermique de l'argon

$\frac{P}{T \cdot C}$	$\frac{P}{\lambda}$	1	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
25	$\frac{P}{\lambda}$		169	338	488	603	699	773	835	885	933	972
	λ	17,4	21,8	27,8	34,4	40,4	46,5	51,9	57,1	61,8	67,2	72,0
75	$\frac{P}{\lambda}$		140	275	399	504	591	664	728	783	830	872
	λ	19,3	23,0	27,4	32,2	37,2	41,9	46,5	51,0	55,2	59,3	63,4
97	$\frac{P}{\lambda}$		130	256	370	470	555	626	689	745	792	834
	λ	20,4	23,8	27,8	32,0	36,5	40,8	45,0	49,1	53,2	57,0	60,8
140	$\frac{P}{\lambda}$		115	225	326	415	495	565	624	679	726	770
	λ	22,4	25,6	28,8	32,5	36,2	40,1	44,0	47,7	51,4	54,8	58,5
202	$\frac{P}{\lambda}$		100	193	286	359	440	494	552	604	650	692
	λ	25,5	28,2	31,0	34,1	36,9	40,5	43,3	46,5	49,7	52,6	55,4
270	$\frac{P}{\lambda}$		86	168	244	313	376	435	489	539	582	623
	λ	28,4	30,7	33,0	35,6	38,2	40,8	43,6	46,4	49,2	51,7	54,3
298	$\frac{P}{\lambda}$		82	159	231	298	358	414	466	515	559	599
	λ	29,7	31,8	34,0	36,4	38,9	41,5	44,1	46,7	49,3	51,8	54,3
373	$\frac{P}{\lambda}$		72	141	205	264	319	370	418	464	504	543
	λ	32,7	34,7	36,8	38,9	41,0	43,3	45,5	47,8	50,0	52,0	54,1
401	$\frac{P}{\lambda}$		69	135	197	254	307	356	402	447	486	524
	λ	33,4	35,2	37,2	39,2	41,2	43,3	45,5	47,6	49,8	51,8	53,7
451	$\frac{P}{\lambda}$		66	126	183	237	287	334	378	419	458	495
	λ	34,6	36,2	38,0	40,0	42,0	43,9	45,9	47,9	49,8	51,8	53,8
502	$\frac{P}{\lambda}$		60	118	172	222	269	314	356	395	433	467
	λ	36,7	38,0	39,6	41,4	43,1	44,9	46,7	48,5	50,3	52,2	53,9
558	$\frac{P}{\lambda}$		57	110	161	208	253	294	334	371	408	441
	λ	38,5	39,8	41,2	42,8	44,5	46,2	47,8	49,6	51,4	53,4	55,2
668	$\frac{P}{\lambda}$		50	98	142	186	225	263	299	333	367	398
	λ	42,3	43,3	44,5	45,5	47,0	48,4	49,8	51,3	52,8	54,4	56,0
704	$\frac{P}{\lambda}$		48	95	138	181	219	255	290	324	357	387
	λ	43,7	44,7	45,8	46,9	48,2	49,5	50,9	52,4	54,0	55,6	57,2

TABLEAU VI

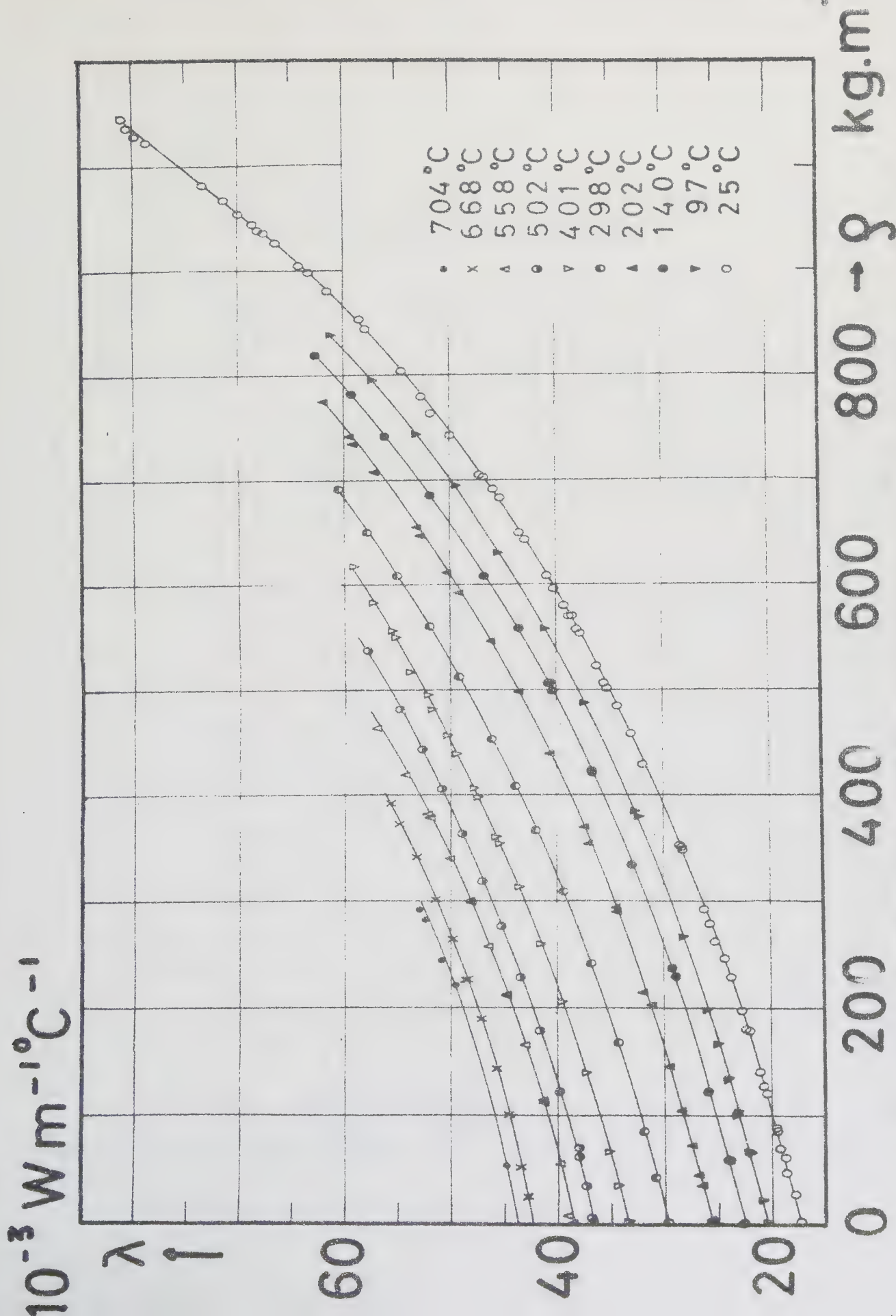


FIG. 22 : Isothermes de conductivité thermique de l'argon en fonction de la densité.

$Wm^{-1}^{\circ}C^{-1}$

- 96 -

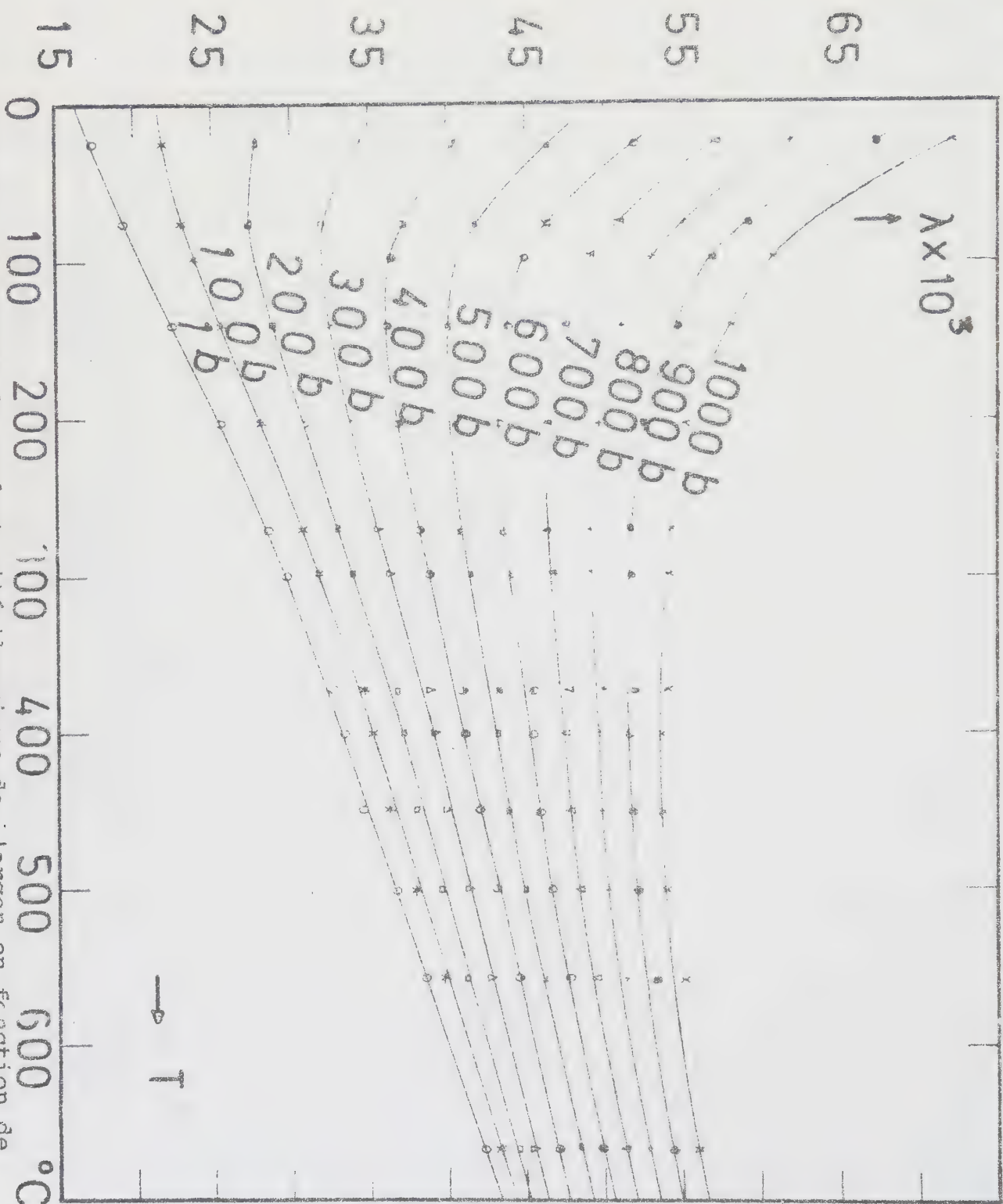


FIG. 23 : Isobares de conductivité thermique de l'argon en fonction de la température.

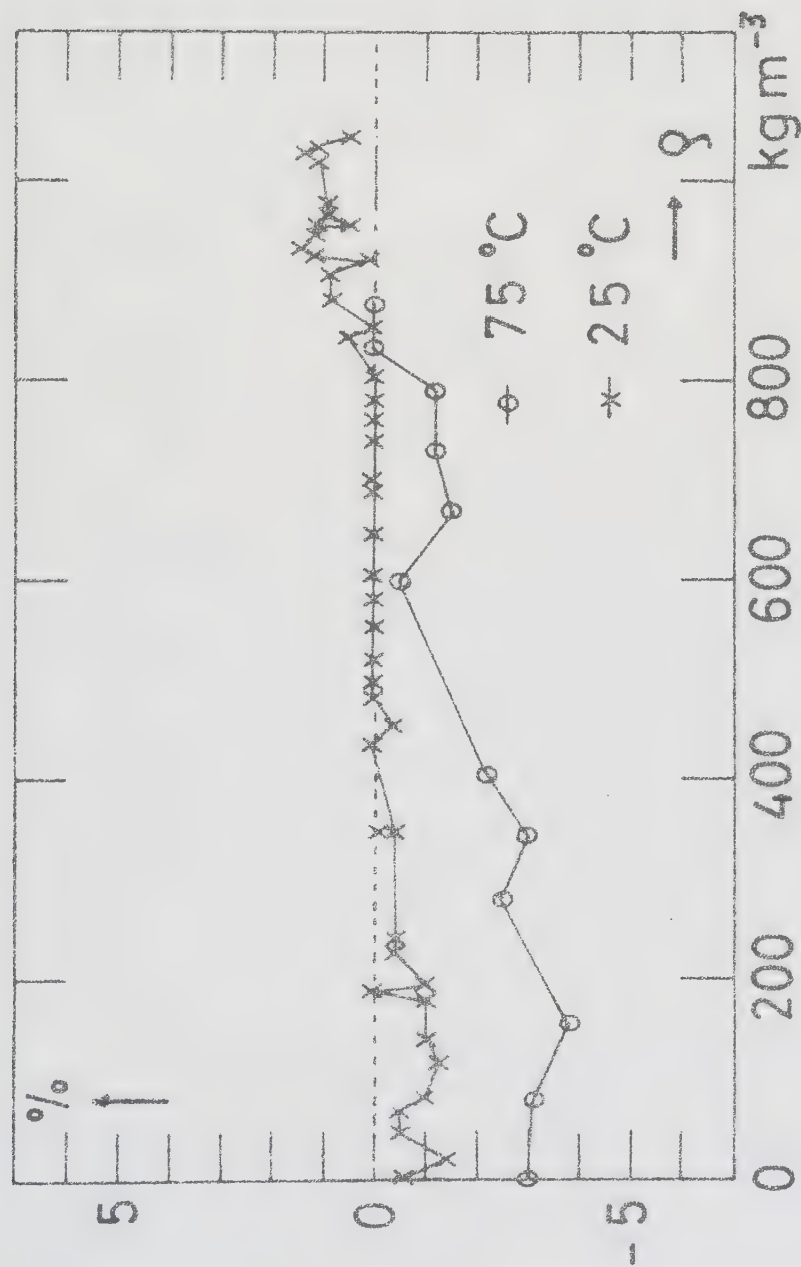


FIG. 24 : Ecart en fonction de la densité entre nos données sur la conductivité thermique de l'argon à 25°C et 75°C et celles de MICHELS et al (2)

à haute densité. Les nouvelles données expérimentales dont la précision est évaluée à 1 % sont représentées sur quatre isothermes (0°, 25, 50, 75°C), jusqu'à une pression maximum de 2424 atm. Récemment ROSENBAUM et ses collaborateurs ont rapporté des valeurs jusqu'à 700 bars, à des températures de 6°C, 21°C, 25°C, 49°C (4). Le domaine basse température a été exploré par UHLIR (112), ZIEBLAND et BURTON (34), IKENBERRY et RICE (113), BAILEY et KELLNER (114).

Nos données expérimentales ont été publiées dans les compte rendus de la 8^e Conférence sur la Conductivité Thermique (115) et sont représentées dans le tableau VI. Les densités ont été calculées par une équation d'état proposée par WASSERMAN et ses collaborateurs (116). Les coefficients de cette équation d'état ont été déterminés en utilisant, entre autres, les résultats de MICHELS et al. (117), sur les p.v.t., qui sont connus aux températures moyennes, et ceux de LECOCQ aux températures élevées (118). Les isothermes de conductivité thermique de l'argon $\lambda = f(p)$ sont représentés sur la figure 22 et les isobares $\lambda = f(T)$ sur la figure 23.

La figure 24 montre que les écarts, entre nos données et celles très précises de MICHELS et ses collaborateurs (2), sont inférieurs à 1,5 % à 25°C et inférieurs à 3 % à 75°C, donc toujours dans des limites inférieures à la somme des précisions des mesures de MICHELS (1 %) et des nôtres (2,5 %).

II - Conductivité thermique de l'hélium

En dehors de l'intérêt industriel que présente la connaissance du coefficient de conductivité thermique de l'hélium, plusieurs autres raisons nous ont poussés à étudier cette substance. La viscosité de l'hélium, mesurée par KESTIN et LEIDENFROST (107), présente un effet de pression négatif. Cette décroissance avec la pression semble propre à l'hélium et il était intéressant de voir si le coefficient de conductibilité thermique était influencé de la même façon par la pression. Cette attente était en désaccord avec les premières mesures effectuées au laboratoire (Ref. 18)

La conductivité thermique montrait une augmentation notable dans la région où était observée la décroissance de la viscosité et devenait moindre à plus haute pression. Cet effet initial de pression qui augmente avec la température a également été observé par HO et LEIDENFROST (8). Les autres raisons pour étudier l'hélium sont dues à sa structure atomique particulièrement simple qui facilite les comparaisons avec les prédictions théoriques des propriétés des gaz denses.

- Résultats -

De nombreuses études ont été effectuées au voisinage d'un atmosphère. CHEUNG (105), JOHNSTON et GRILLY (42), KANNULUIK et CARMAN (99), PETERSON et BONILLA (82), TSEDERBERG, POPOV et MOROSOVA (15) (120), VARGAFTIK et ZIMINA (112), ZAITSEVA (122), ont travaillé à moyenne et haute températures, BLAIS et MANN (54), puis TIMROT et UMANSKI (123), à très haute température.

Nous avons effectué deux séries de mesure : l'une jusqu'à 500°C et 1200 bars avec une cellule d'intervalle 0,2 mm, l'autre jusqu'à 600°C et 120 bars avec une cellule d'intervalle 0,4 mm. Les résultats avec la cellule d'intervalle 0,2 mm sont comparables aux mesures de P. JOHANNIN réalisées avec une cellule semblable et présentent toujours un effet de pression supérieur entre 1 et 100 bars à celui observé au delà de 100 bars. Dans un article récent (121), VARGAFTIK a émis l'hypothèse que cette croissance initiale était due à l'accommodation à la paroi qui continue d'exercer un effet, contrairement à ce que l'on pourrait penser à priori, même pour les pressions nettement supérieures à 1 bar. En comparant les travaux de JOHANNIN et de ROTHMAN (101), il détermine un terme correctif et calcul la conductivité thermique à 1 bar. Il remarque ensuite que ce coefficient de conductivité thermique calculé correspond à celui obtenu par extrapolation linéaire des courbes à partir des pressions supérieures à 100 bars. En vue de vérifier cette interprétation, nous avons cherché à diminuer le rôle des phénomènes d'accommodation à la paroi en augmentant l'intervalle entre les deux cylindres. Nous observons qu'au dessous de 120 b, le coefficient de pression

$W m^{-1} ^\circ C^{-1}$

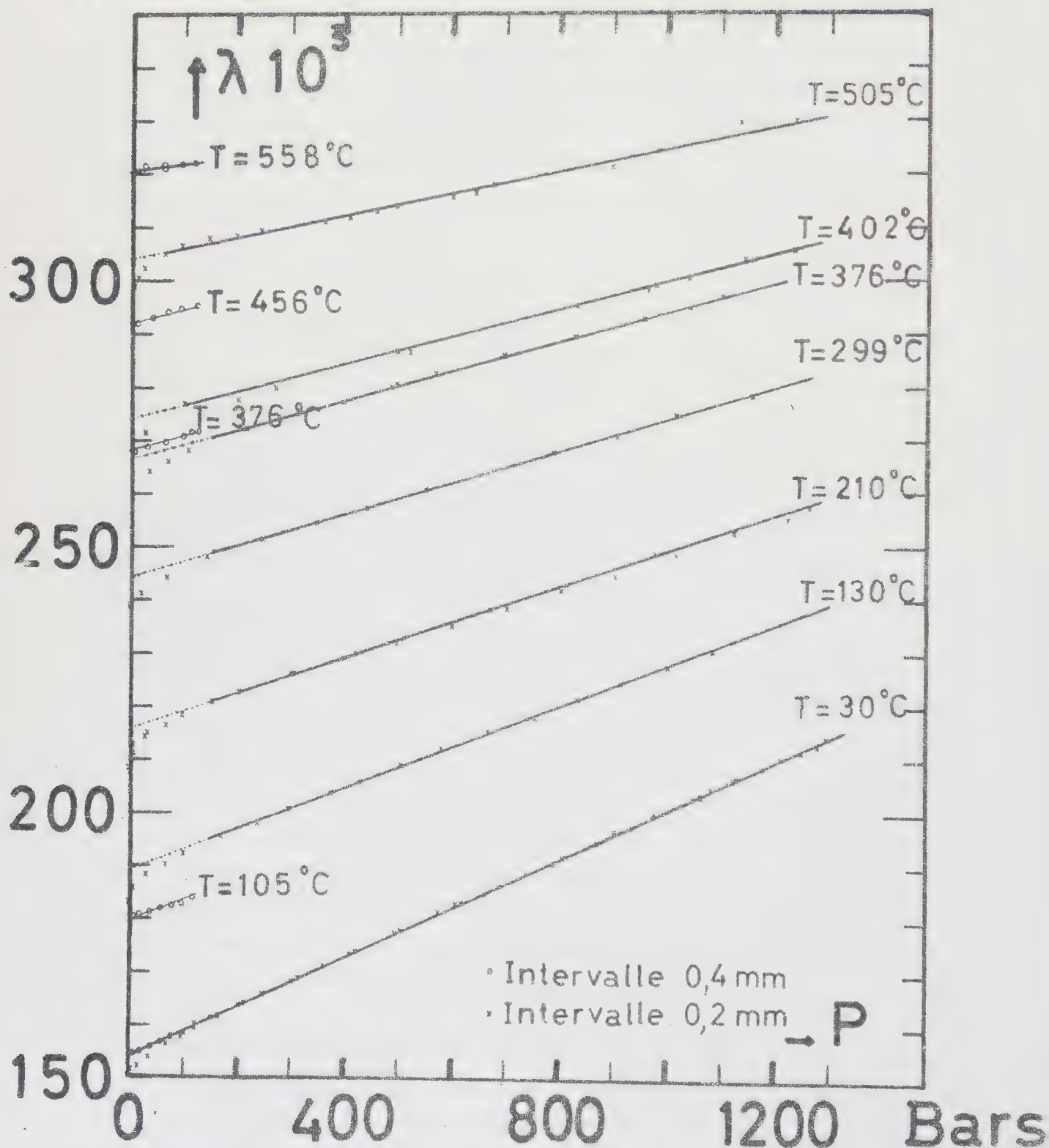


FIG. 25 : Isothermes de conductivité thermique de l'hélium en fonction de la pression (celles-ci ont été tracées à partir des résultats expérimentaux obtenus dans deux cellules d'intervalles 0,2mm et 0,4mm)

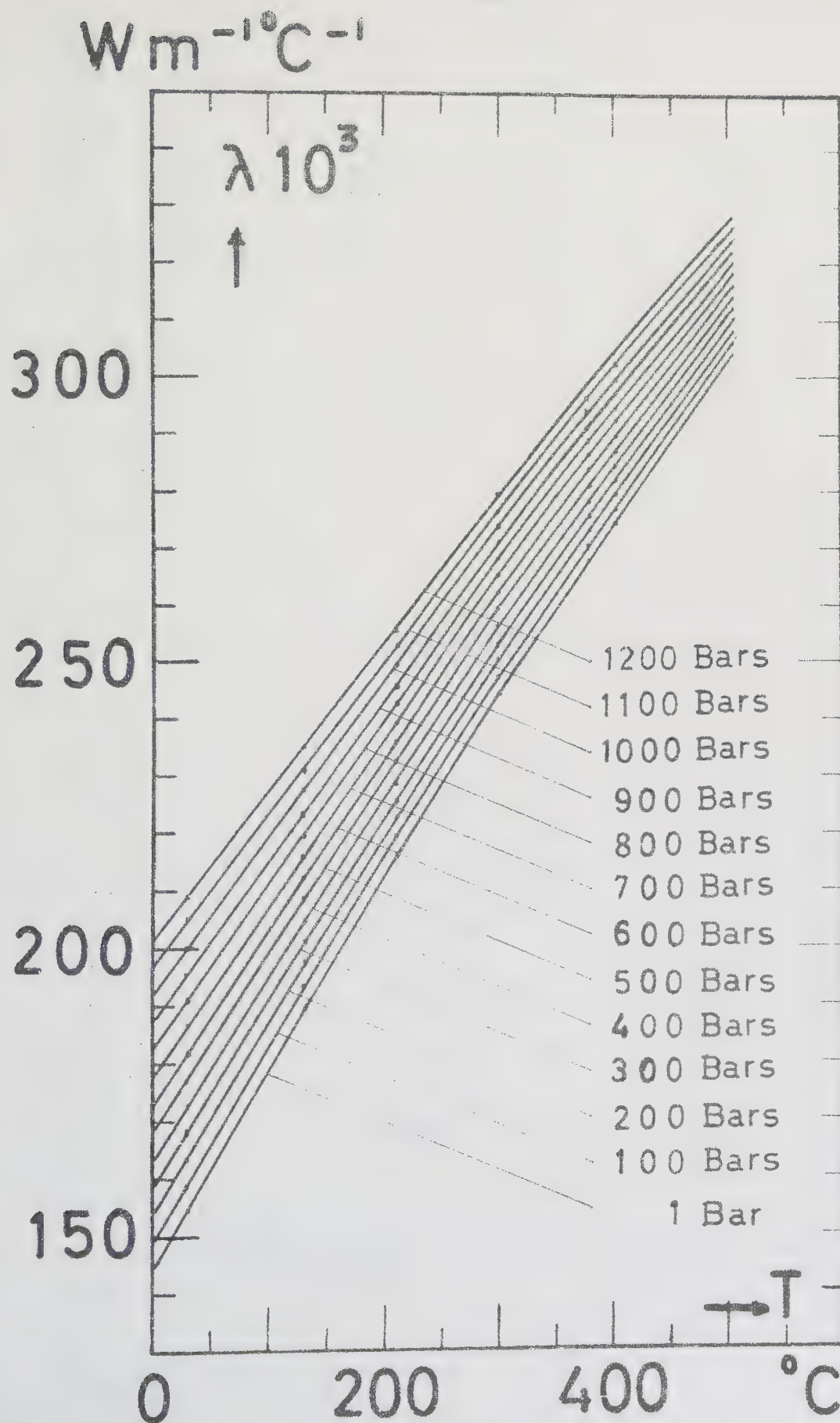


FIG. 26 : Isobares de conductivité thermique de l'hélium en fonction de la température (la courbe à la pression atmosphérique a été extrapolée)

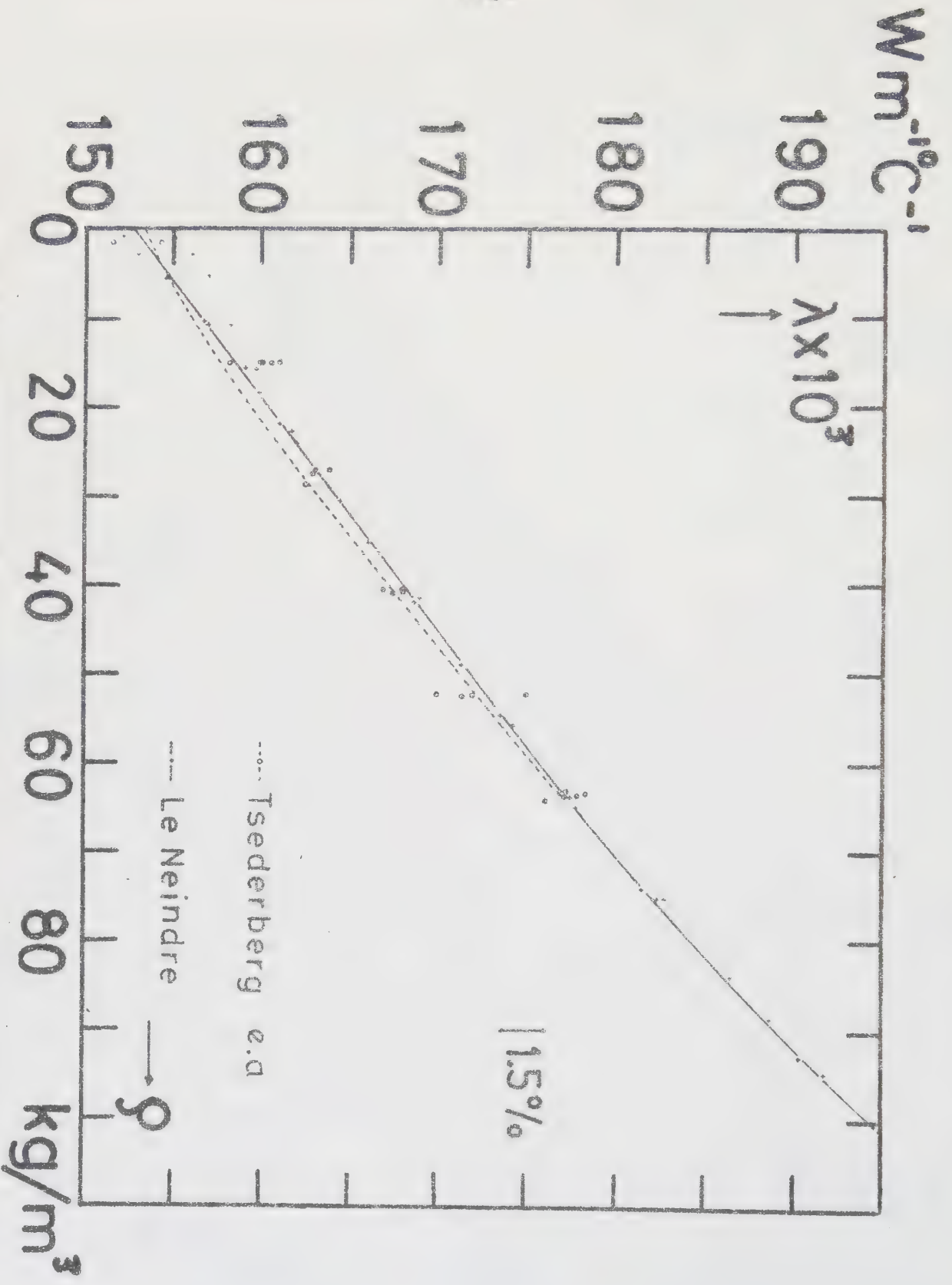


FIG. 21 : Comparaison en fonction de la densité entre nos données sur la conductivité thermique de l'hélium à 30°C et celles de TSEDERBERG et al.

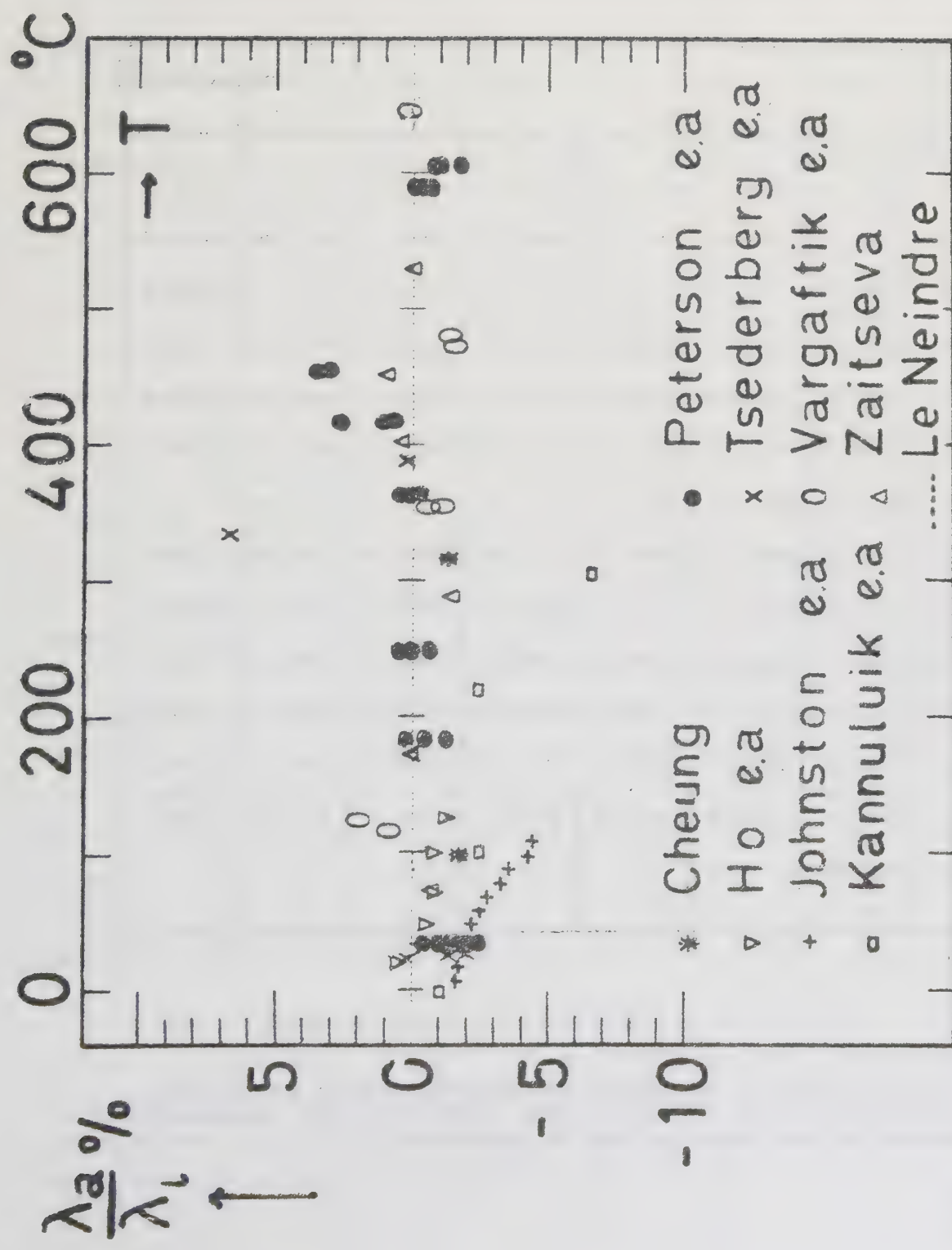


FIG. 28 : Ecarts pour l'hélium à la pression atmosphérique, entre les conductivités thermiques mesurées par divers auteurs (λ_2) et une courbe moyenne passant par nos données extrapolées (λ_1) qui est représentée ici en pointillé.

Tableau VII

Coefficient de conductibilité thermique de l'hélium ⁽¹⁾

$\begin{matrix} T^{\circ}C \\ P_{bar} \end{matrix}$	30	130	210	299	376	402	505
1	154,4	189,2	216,0	244,4	266,6	274,4	304,4
100	159,0	193,0	219,2	247,3	269,4	276,8	306,4
200	163,6	196,8	222,3	250,1	272,2	279,4	308,4
300	168,2	200,5	225,5	253,0	274,9	282,0	310,4
400	172,8	204,2	228,6	255,8	277,5	284,5	312,4
500	177,4	208,0	231,8	258,6	280,1	287,0	314,4
600	182,0	211,7	234,9	261,4	282,7	289,6	316,4
700	186,6	215,4	238,0	264,2	285,4	292,2	318,5
800	191,2	219,1	241,2	267,0	288,0	294,7	320,5
900	195,6	222,8	244,3	269,8	290,6	297,2	322,5
1000	200,2	226,4	247,4	272,7	293,2	299,7	324,5
1100	204,8	230,2	250,6	275,5	295,7	302,2	326,5
1200	209,4	233,8	253,8	278,3	298,3	304,8	328,5
1300	214,0						

(1) Les valeurs à 1 bar ont été déterminées à partir de l'extrapolation linéaire des isothermes de conductivité thermique en fonction de la pression.

de la conductivité thermique, obtenu avec une cellule d'intervalle 0,4 mm, est identique à celui obtenu au dessus de 100 bars. Ceci est en faveur de l'hypothèse de VARGAFTIK et de l'extrapolation des courbes jusqu'à 1 bar. (Notons toutefois qu'un effet d'accommodation se manifeste encore dans la cellule de 0,4 mm d'intervalle, entre 1 et 5 bars, non représenté sur la figure 25. Remarquons également que la correction effectuée est inférieure à la précision de nos mesures, aussi cette étude ne peut être considérée comme une preuve formelle de l'inexistence d'un effet secondaire qui peut être masqué par l'effet d'accommodation.

Sur la figure 25, nous avons représenté les isothermes du coefficient de conductibilité thermique en fonction de la pression. Nous constatons que ces isothermes sont des droites et que l'effet de la pression diminue quand la température s'élève. Les isobares $\lambda = f(T)$ sont représentés sur la figure 26. A 30°C et en fonction de la densité, l'écart moyen avec les données de TSEDERBERG e.a. est en général inférieur à 1,5 %, comme le montre la figure 27. Sur la figure 28, nous avons calculé l'écart en pour cent, à 1 bar, entre les données des auteurs précédemment énumérées et nos données obtenues par extrapolation linéaire en fonction de la pression (Les indices a et l associés à la conductivité thermique se rapportent respectivement à Auteurs et Le Neindre). Nos données expérimentales sur la conductivité thermique de l'hélium ont été publiées dans la référence (115). Dans le tableau VII, ces données sont rapportées pour des valeurs rondes de la température et de la pression obtenues après lissage des isothermes.

III - Conductivité thermique de l'hydrogène

Quelques mesures de la conductivité thermique de l'hydrogène ont été effectuées à 100 bars, en fonction de la température et à 30°C en fonction de la pression. Les résultats sont consignés dans les tableaux VIII et IX.

TABLEAU VIII

Conductivité thermique de l'hydrogène à 100 bars
en fonction de la température

T °C	25	85	92	92	149	212	282	282	362	372	458	558
λ W m ⁻¹ °C ⁻¹	190,7	216,9	218,9	219,3	243,0	267,5	294,1	294,4	321,6	327,5	357,4	398,1

Tableau IX

Conductivité thermique de l'hydrogène à 30°C
en fonction de la pression.

P bar	1	100	200	300	400	500	600	700	800
λ W m ⁻¹ °C ⁻¹	181,6	190,8	200,2	209,8	219,2	228,7	238,2	247,6	257,0

La conductivité thermique a ensuite été calculée à 1 bar, en supposant qu'il n'y a pas d'anomalies entre 1 et 100 bars et en utilisant la relation

$$\lambda(\rho_{100}, T) - \lambda(0, T) = a \rho_{100} \quad (88)$$

La constante a est obtenue à partir du tableau IX et ρ_{100} est la densité qui correspond à la pression de 100 bars. On obtient ainsi le tableau X.

TABLEAU X

Coefficient de conductibilité thermique de l'hydrogène à 1 bar
en fonction de la température

T °C	0	100	200	300	400	500	600
λ W m ⁻¹ °C ⁻¹	169,5	214,5	257,5	295,5	333,1	370,4	407,7

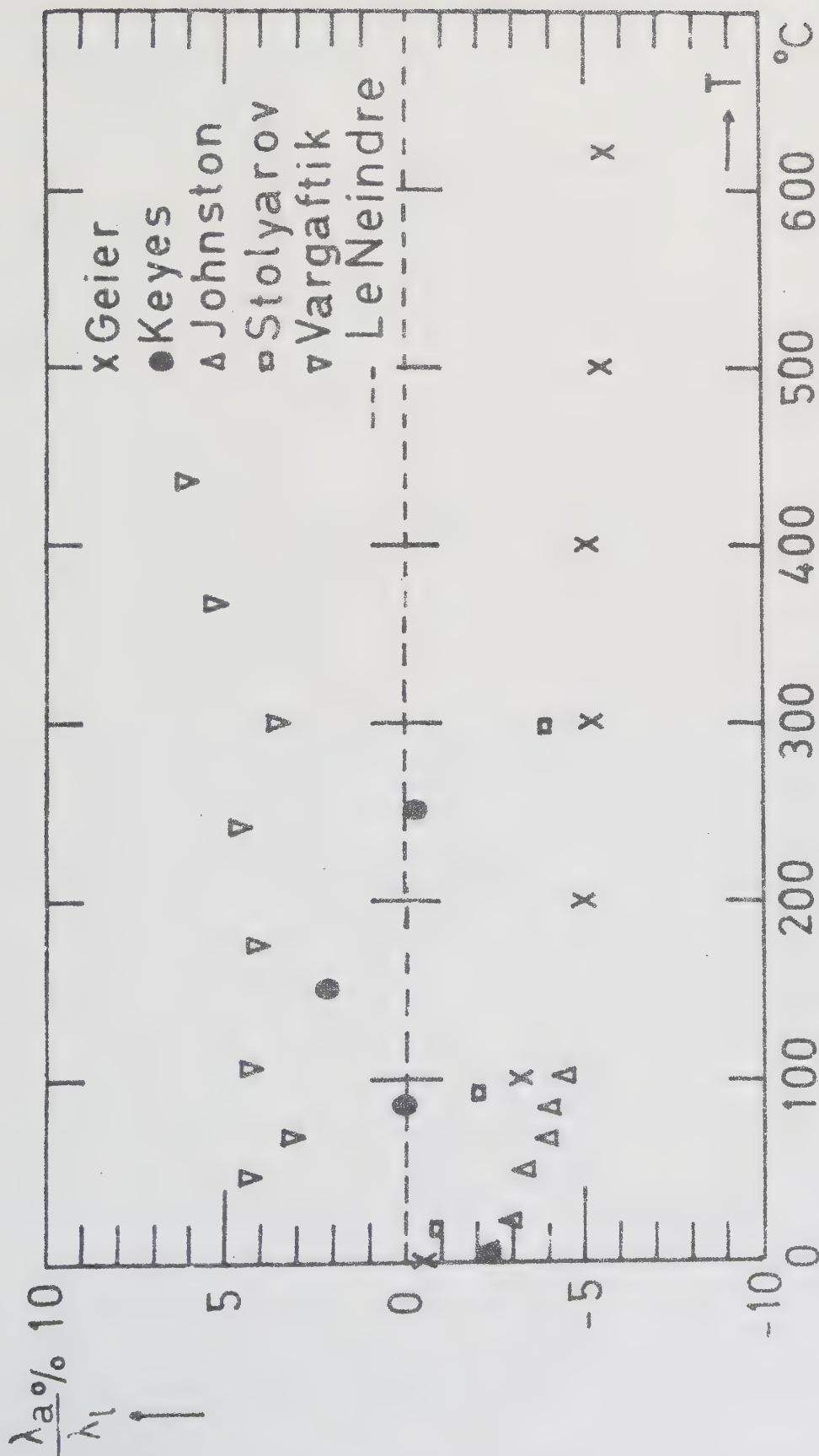


FIG. 29 : Ecart pour l'hydrogène à la pression atmosphérique entre les conductivités thermiques mesurées par divers auteurs (λ_a) et une courbe moyenne passant par nos données (λ_l) obtenues à partir de valeurs expérimentales à 100 b.

Sur la figure 29, ces données sont comparées à celles de GEIER et SHAFER (124) KEYES (110, JOHNSTON et GRILLY (42) STOLYAROV, IPATIEV, TEODOROVITCH (125, VARGAFTIK et PARFENOV (126)

IV - Conductivité thermique de l'azote

Parmi les gaz, l'azote occupe une place particulière dans la mesure où sa conductivité thermique est une des mieux connues. Ceci s'explique, non seulement par l'intérêt croissant que portent différents domaines de l'industrie à l'obtention de données valables sur les coefficients de transport, mais aussi par l'inertie chimique de l'azote qui facilite l'exécution d'expériences thermophysiques complexes.

IV.1 - Résultats à la pression atmosphérique

Un grand nombre de travaux expérimentaux ont été consacrés à la mesure de la conductivité thermique de l'azote à la pression atmosphérique. Nous pouvons citer en particulier les données de SCHOTTKY (100) FRANCK (127), ROTHMAN (101), SHAFER et REITER (104), VINES (36), BRAIN (128), WESTENBERG et de HAAS (129), SAXENA (130) VARGAFTIK et OLESHCHOOK (131), VARGAFTIK et ZIMINA (132), PETERSON et BONILLA (82). La dispersion entre toutes ces données expérimentales est assez importante, elle atteint déjà 10 % à 400°C. Dans l'article de VARGAFTIK et ZIMINA, parallèlement aux données expérimentales obtenues par la méthode du fil chauffé entre 31 et 861°C, on trouve une analyse détaillée des données de la littérature sur la conductivité thermique de l'azote et la détermination de la cause des écarts entre elles. Nos données expérimentales (λ_{exp}) à 1 bar sont présentées dans le tableau XI où sont également indiquées les conductivités thermiques extrapolées (λ_{ext}) à densité nulle, des isothermes $\lambda = f(p)$, ainsi que les écarts en pour cent entre conductivités thermiques extrapolées et mesurées. Nous constatons que cet écart est déjà de 3 % à 400°C. Au delà le tableau XI ne montre pas de croissance systématique avec la température, mais une incertitude subsiste quant à la valeur exacte de la conductivité thermique mesurée.

TABLEAU XI

Conductibilité thermique de l'azote à 1 bar

T °C	27,4	28,9	134,8	146	185	200,2	203,7	227
λ_{exp} $Wm^{-1}°C^{-1}$	25,8	26,0	32,9	33,7	36,2		37,5	38,5
λ_{ext} $Wm^{-1}°C^{-1}$	25,8	26,0	32,7	33,7	36,3	37,3	37,5	39,0
écarts en %	0	0	0,6	0	0,3		0	1,3

T °C	300	375	401,5	451,7	501	528	556	669
λ_{exp} $Wm^{-1}°C^{-1}$	42,8	46,9	48,3	$\leq 52,2$		$\leq 56,8$		
λ_{ext} $Wm^{-1}°C^{-1}$	43,5	48,3	49,8	53,3	55,5	57,0	59,2	66,9
écarts en %	1,6	3	3,1	$\geq 2,1$		$\geq 0,3$		

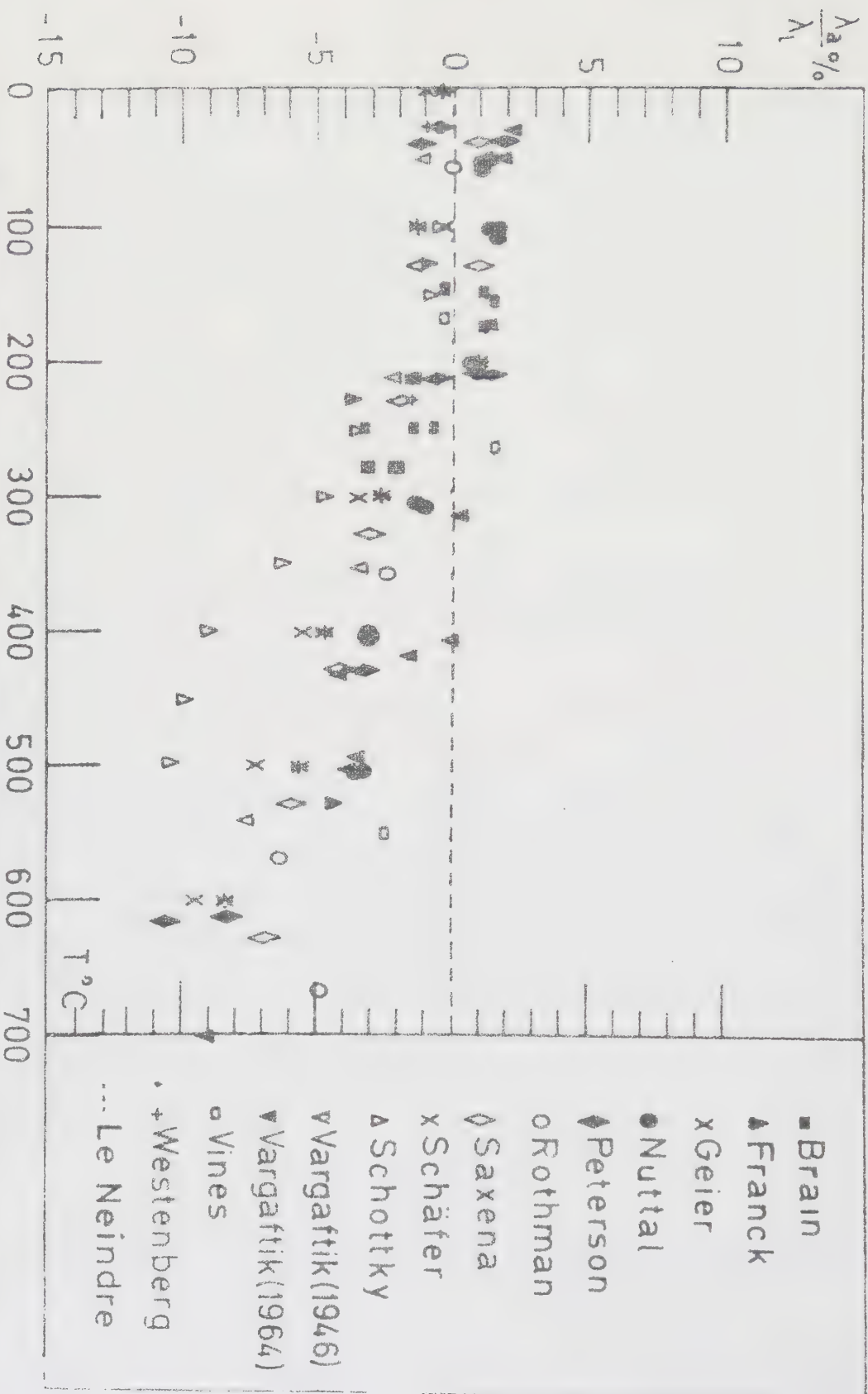


FIG. 30 : Ecart pour l'azote à la pression atmosphérique entre les conductivités thermiques mesurées par divers auteurs (λ_2) et une courbe moyenne passant par nos données (λ_1) obtenues par extrapolation à partir des valeurs à densité supérieure.

$W m^{-1} ^\circ C^{-1}$

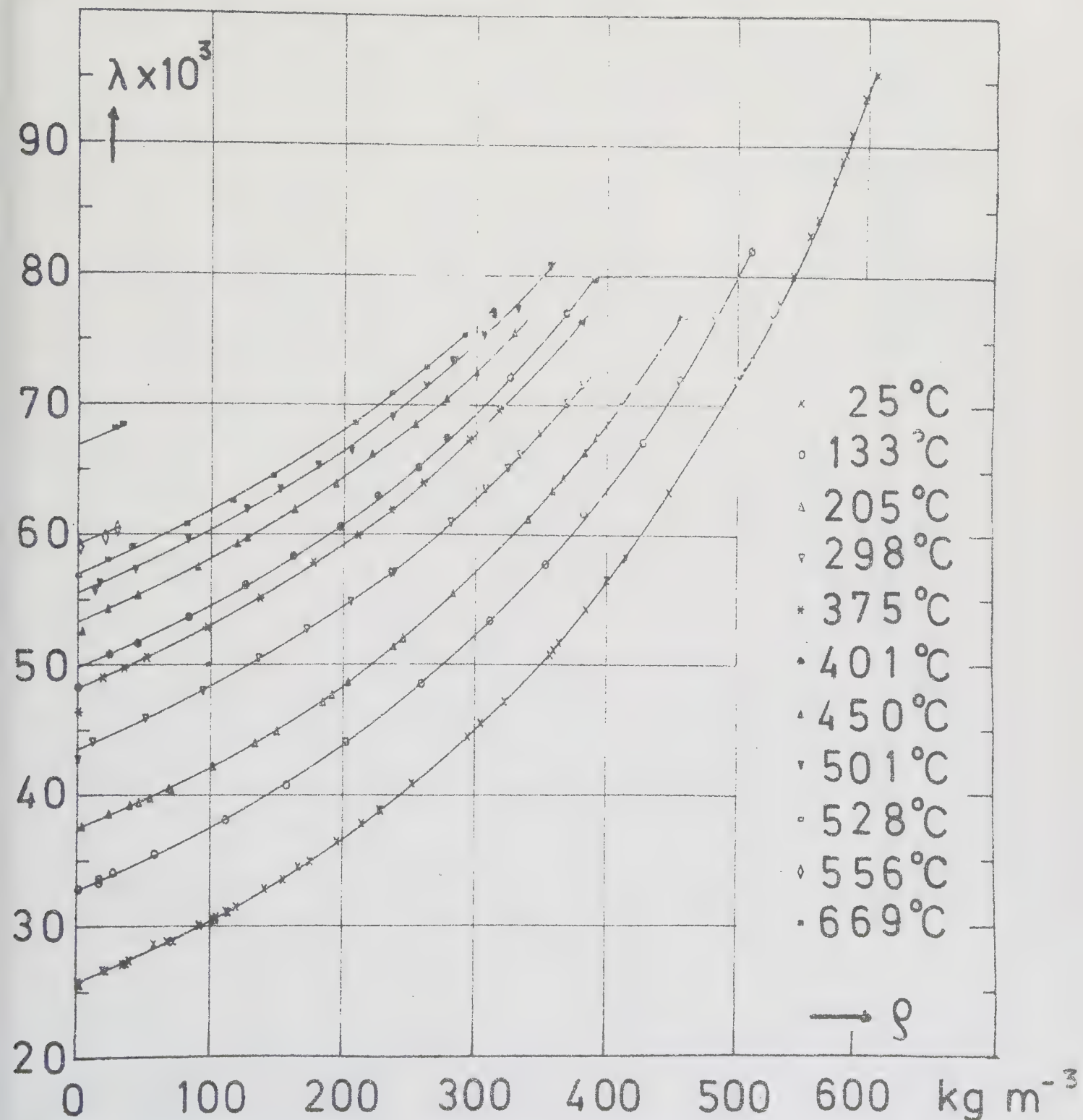


FIG. 31 : Isothermes de conductivité thermique de l'azote en fonction de la densité.

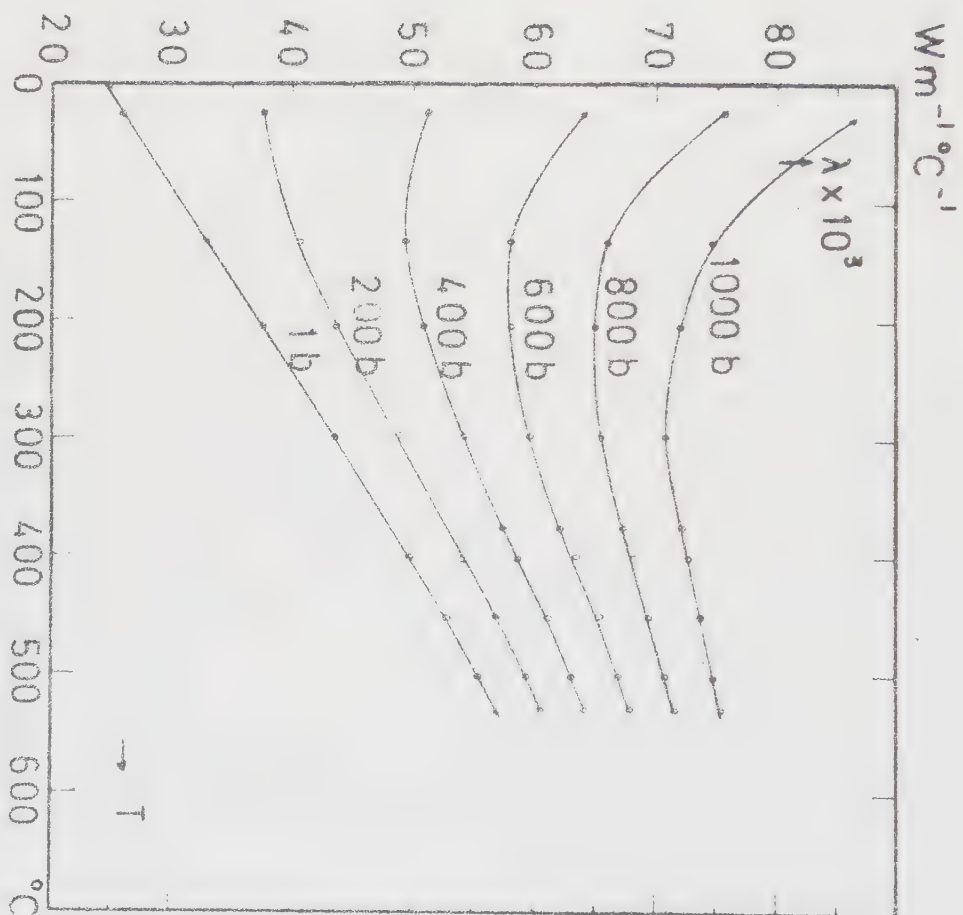


FIG. 32 : Isobares de conductivité thermique de l'azote en fonction de la température.

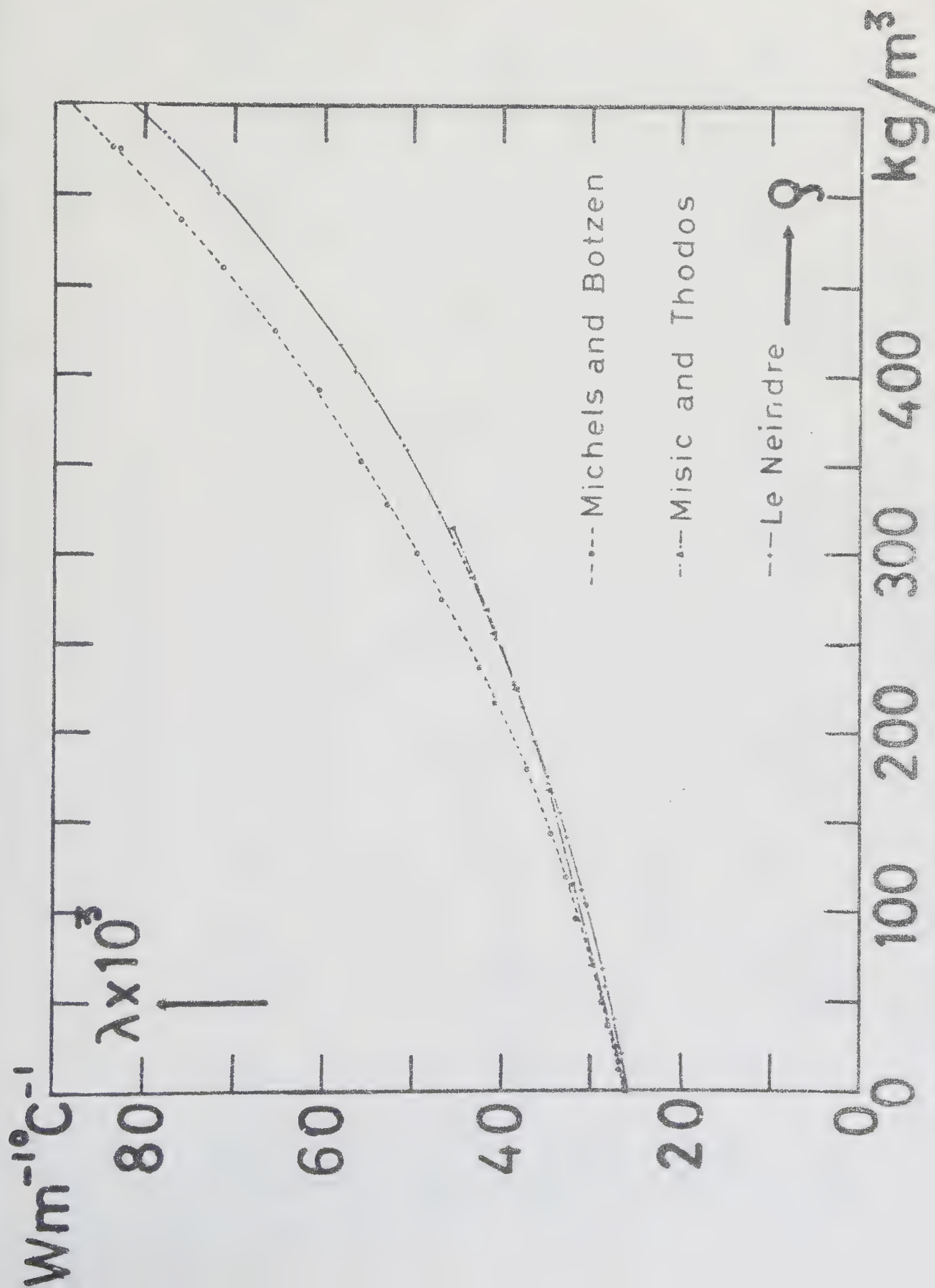


FIG. 33 : Comparaison entre les données antérieures sur la conductivité thermique de l'azote à 25°C en fonction de la densité et les nôtres.

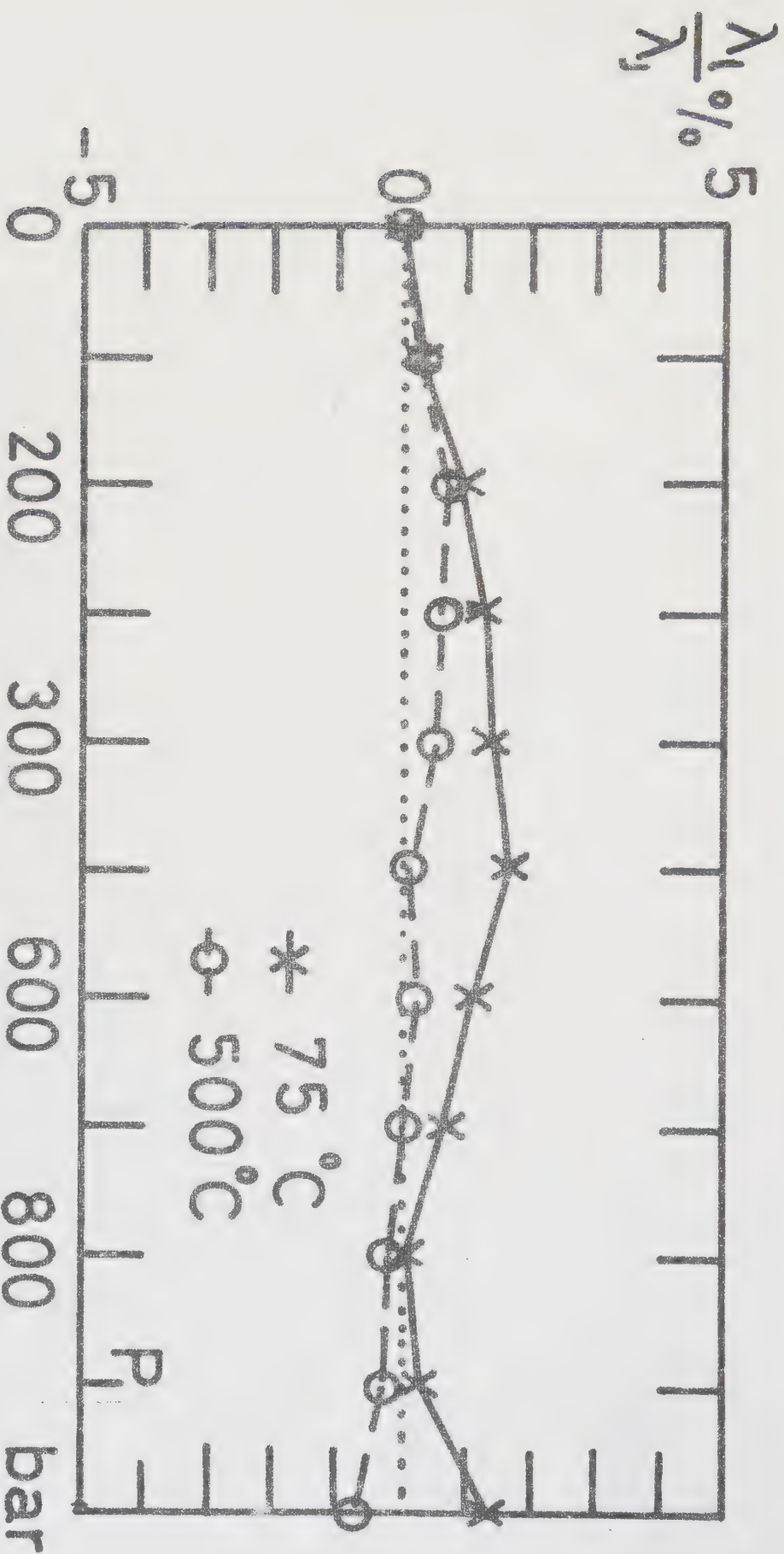


FIG. 34 : Ecart entre nos données sur la conductivité thermique de l'azote à 75°C et 500°C en fonction de la pression et celles de JOHANNIN (1) (pour faire cette comparaison nous avons adopté la même référence pour les valeurs à 1 atm)

Conductivité thermique de l'azote

T °C	25°C		133		205		298		375		401		450		501		528	
	ρ	λ	ρ	λ	ρ	λ	ρ	λ	ρ	λ	ρ	λ	ρ	λ	ρ	λ	ρ	λ
1		25,8		32,7		37,5		43,5		48,3		49,8		52,7		55,5		57
10	11,5	26,2	8	33,1	7	37,3	6	43,8	5	48,4	5	50,0	4	52,8	4	55,6	4	57,2
100	112	31,0	80	36,5	67	40,5	57	46,1	54	50,6	48	51,9	44	54,7	42	57,4	40	58,7
200	213	37,6	152	40,5	128	43,6	108	48,8	95	52,7	92	54,1	85	56,9	80	59,3	78	60,7
300	295	44,5	215	45,0	183	47,1	154	51,5	136	55,0	132	56,4	123	59,0	116	61,2	112	62,3
400	360	51,2	268	49,3	230	50,8	196	54,2	174	57,4	168	58,6	157	61,2	148	63,1	144	64,3
500	412	58,0	315	53,8	272	54,4	234	56,9	208	59,7	202	60,8	189	63,0	178	65,0	173	66,1
600	454	64,3	355	58,0	309	58,0	268	59,7	240	62,1	232	63,1	219	65,4	207	67,0	200	67,9
700	490	70,1	390	62,0	342	61,5	298	62,5	269	64,8	260	65,6	246	67,5	233	69,0	226	69,8
800	521	75,5	420	66,0	372	65,0	327	65,4	296	67,4	287	68,0	271	69,5	257	70,9	250	71,7
900	547	80,6	448	70,4	399	68,5	352	68,1	320	69,8	310	70,4	295	71,6	279	72,9	273	73,6
1000	571	86,3	473	74,8	425	72,0	376	70,9	343	72,2	333	72,9	317	73,8	401	74,8	394	75,5

TABLEAU XII

Bien que l'écart maximum 3,1 % ne soit pas suffisamment élevé, par rapport aux erreurs expérimentales, pour asseoir des hypothèses, de tels écarts ont été attribués, comme pour l'hélium, à l'accommodation à la paroi qui entraîne une surestimation de la différence de température entre les deux cylindres. Si nous adoptons pour valeurs vraies, les valeurs extrapolées (ce qui semble raisonnable, car les données à la pression atmosphérique sont beaucoup plus incertaines que la pente déterminée par un grand nombre de points obtenus dans des conditions où les mesures sont meilleures) et si nous comparons les valeurs de la littérature (λ_a) à ces valeurs extrapolées (λ_i), nous obtenons la figure 30. Nous constatons que l'écart est raisonnable jusqu'à 300°C (de l'ordre de la précision de nos données), mais qu'il devient très important au delà de cette température. Cet écart est beaucoup plus important que pour les autres gaz. Si cela ne signifie pas qu'il y a incompatibilité entre l'ensemble de ces données (voir référence 132), elles doivent être considérées avec prudence quant à leur précision.

IV.2 - Résultats à haute pression

La conductivité thermique de l'azote a été mesurée dans des domaines étendus de pression et de température, par STOLYAROV, IPATIEV et TEODOROVITCH (125), NUTTAL et GINNINGS (133), MICHELS et BOTZEN (134), MISIC et THODOS (6), JOHANNIN (17). Ce dernier travail a été effectué dans un domaine de température compris entre 75 et 700°C et jusqu'à des pressions de 1000 à 1600 atm. Il occupe une place particulière parmi ceux étudiés antérieurement dans la mesure où il est davantage consacré à la recherche fondamentale d'un domaine très vaste de variation des paramètres. Sur la figure 31, nous avons représenté des isothermes de conductivité thermique de l'azote $\lambda = f(\rho)$, et sur la figure 32, des isobares $\lambda = f(T)$. L'ensemble des données est rassemblé dans le tableau XII; la densité indiquée a été calculée à l'aide de l'équation d'état de BENEDICT, WEBB et RUBIN, dont les coefficients ont été déterminés par CRAIN et SONNTAG (135). Nos données à 25°C, représentées en fonction de la densité, sont en bon

accord avec celles de MISIC et THODOS (Fig. 33). En fonction de la pression, nous avons comparé nos données à 75°C et 500°C, (fig. 34) avec celles de JOHANNIN, en adoptant la même référence à la pression atmosphérique; l'écart est toujours inférieur à 1,5 %. Nous rappelons que les mesures de JOHANNIN (17) sont des mesures différentielles par rapport aux valeurs de ROTHMAN et BROMLEY (33); les nôtres dépendent également d'une référence (celle de l'argon à 1 atm et 25°C, pour la détermination de la conductivité thermique "parallèle"). Nous avons été amené à rechercher un système de référence différent de celui choisi par JOHANNIN, car nous avons constaté que si nous adoptions comme base la conductivité thermique de l'un des gaz étudiés par ROTHMAN, à savoir : l'argon, l'azote ou le gaz carbonique, nous ne retrouvions pas pour les deux autres gaz les conductivités annoncées par l'auteur. Ainsi nous pouvons voir qu'à 678°C l'écart est de l'ordre de 1,9% pour l'argon, (fig. 21), de -4,7 % pour l'azote (fig. 30) et de -2,8 % pour le gaz carbonique (fig. 35).

V - Conductivité thermique du gaz carbonique

Ces dernières années un intérêt croissant a été porté aux propriétés thermodynamiques et de transport du gaz carbonique par suite de ses nombreuses applications industrielles, en particulier comme échangeur de chaleur dans les piles atomiques.

V,1 - Résultats à la pression atmosphérique

Nos valeurs à 1 bar sont consignées dans le tableau XIII. Les quatre dernières valeurs (à 502°C, 550°C, 600°C et 678°C) ont été extrapolées à partir des données à densité supérieure. Sur la figure 35, sont représentés les écarts entre les données de divers travaux antérieurs, à savoir : de CHEUNG (105) FRANCK (127) GEIER et SCHAFER (124), de HAAS et WESTENBERG (136), JOHNSTON et GRILLY (42), KEYES (137) (138), ROTHMAN (101), ROTHMAN et BROMLEY (33), SCHAFER (139), STOPS (140), TIMROT et VARGAFTIK (141) VARGAFTIK et OLESHCHOOK (131), VINES (36), et une courbe moyenne passant par nos points expérimentaux. La plus grande densité de points présente un écart moyen de l'ordre de $\pm 2,5$ % jusqu'à

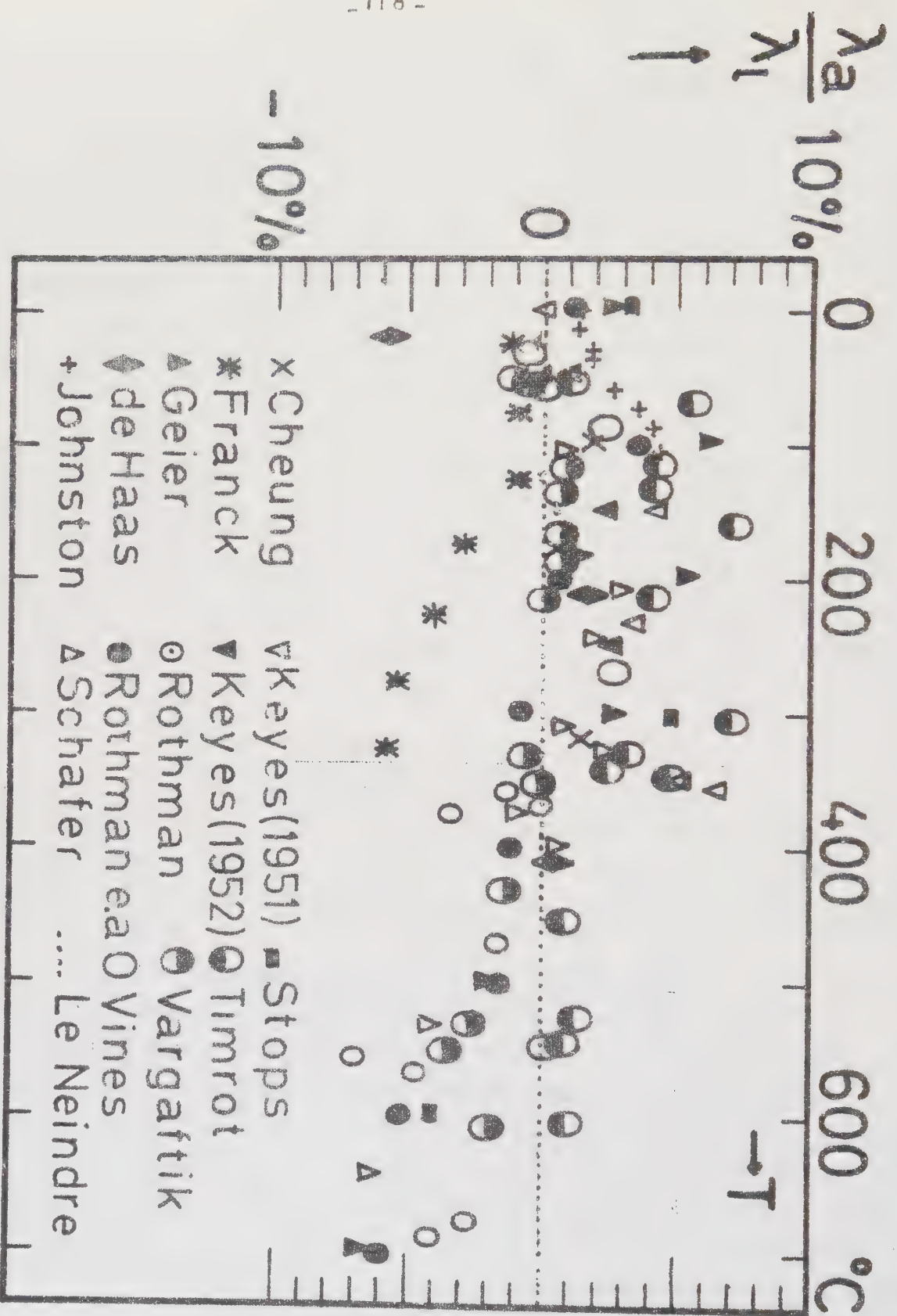


FIG. 35 : Ecart pour le gaz carbonique à la pression atmosphérique entre les conductivités thermiques mesurées par divers auteurs (λ_a) et une courbe moyenne passant par nos points expérimentaux.

TABLEAU XIII

Conductivité thermique du gaz carbonique à 1 Bar

T °C	35	55,3	67,6	79,7	97,1	130,4	132,7
λ Wm ⁻¹ °C ⁻¹	17,0	18,7	19,4	20,1	21,3	23,9	24,1

T °C	182,9	191,9	256,4	270,6	277,6	288,8	297,5
λ Wm ⁻¹ °C ⁻¹	28,2	29,2	34,8	35,5	36,6	37,7	38,4

T °C	401,4	410,6	451,1	451,5	502	550	600	678
λ Wm ⁻¹ °C ⁻¹	46,1	46,9	50,2	49,9	54,2	58,4	61,8	67,8

300 °C et de -2,5 % au-delà. Compte tenu de la précision de nos mesures estimée à $\pm 2,5\%$ et de la précision annoncée des données antérieures, en général de l'ordre de $\pm 1\%$, l'écart moyen est inférieur à la somme des erreurs, donc dans des limites acceptables.

V.2 - Résultats à haute pression

L'effet de la pression sur le coefficient de conductibilité thermique du gaz carbonique a fait également l'objet de nombreuses études, dans un domaine étendu de température et

$\text{W m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

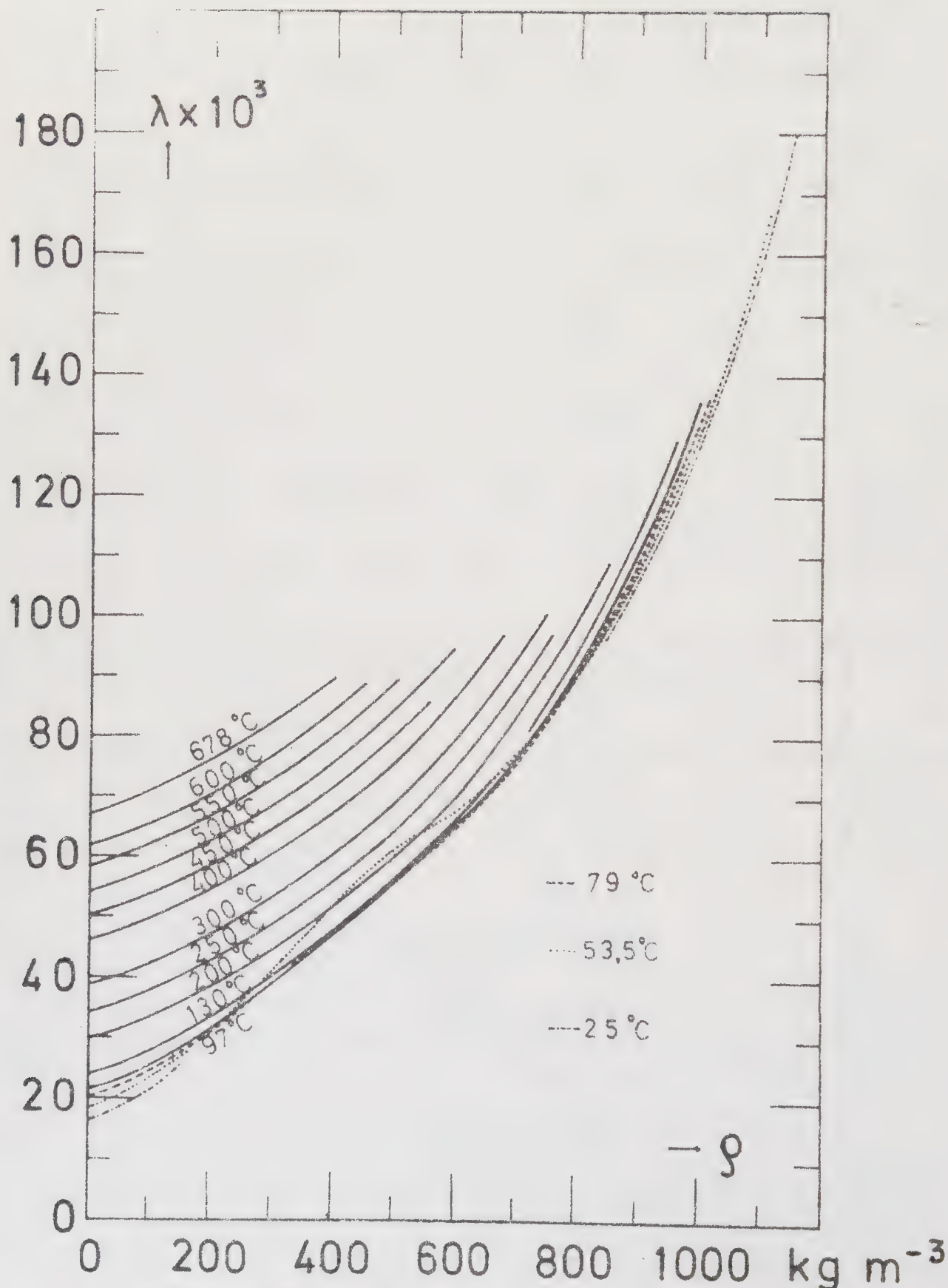


FIG. 36 : Isothermes de conductivité thermique du gaz carbonique en fonction de la densité.

$\text{Wm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

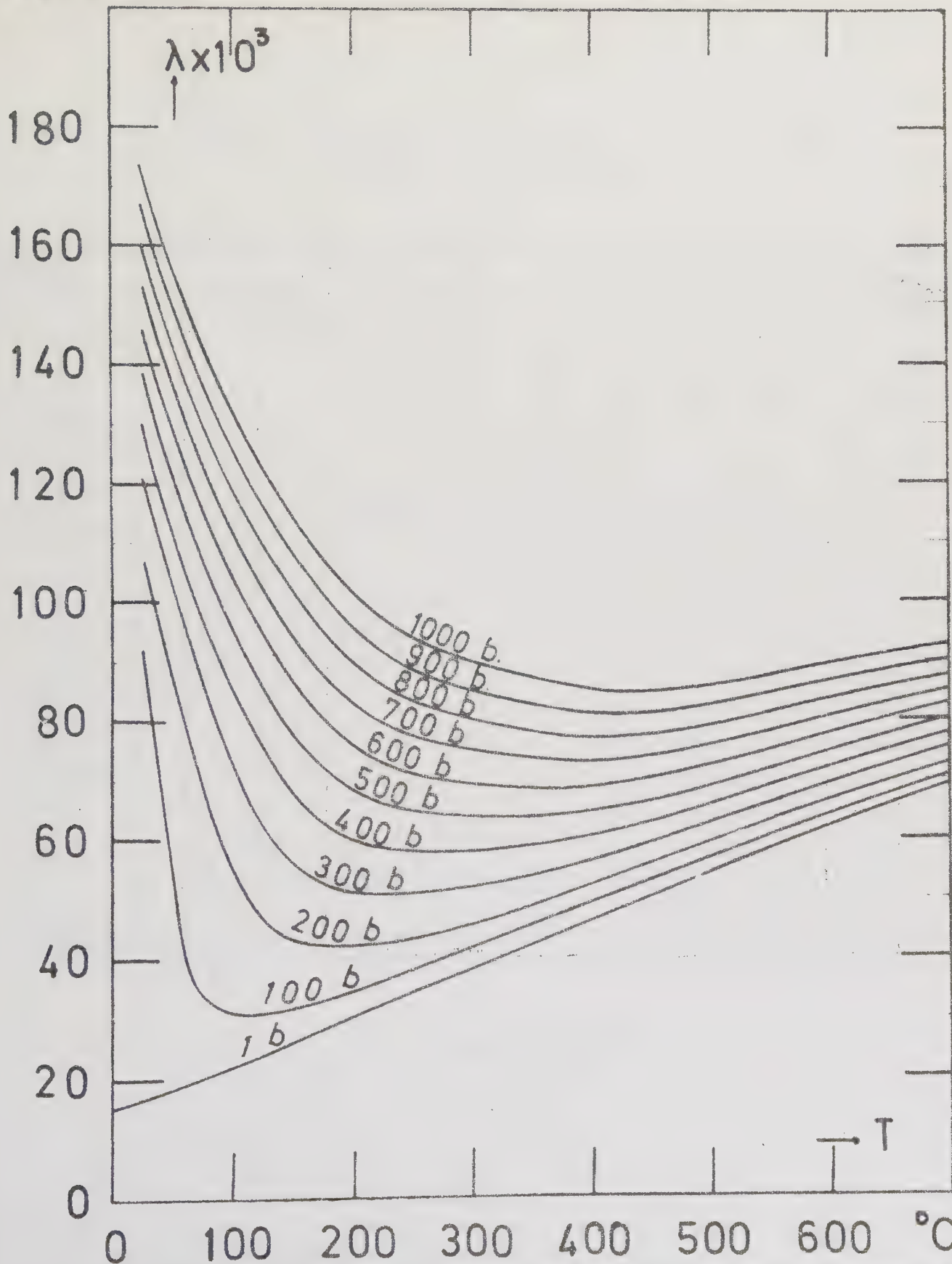


FIG. 37 : Isobares de conductivité thermique du gaz carbonique en fonction de la température

Coefficient de conductibilité thermique du CO₂

(Valeurs recommandées)

$\begin{matrix} \rho \\ T \end{matrix} \begin{matrix} \text{kg/m}^3 \\ ^\circ\text{C} \end{matrix}$	1	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550
25	16,4	18,5	21,4	25,8								
53,5	18,6	20,6	23,4	26,7	31,2	36,2	41,2	46,2	52,0	57,0	61,3	64,2
67	19,4	21,3	23,8	27,1	30,8	35,3	39,7	44,7	49,8	54,3	58,7	62,9
79	20,2	22,0	24,4	27,2	30,8	35,0	39,2	43,6	48,0	52,2	56,3	60,2
97	21,3	23,1	25,2	28,1	31,4	35,0	38,8	42,8	47,0	51,4	55,6	60,2
130	24,1	25,7	27,9	30,3	33,2	36,5	40,0	43,7	47,6	51,6	55,9	60,7
200	29,7	31,4	33,5	35,8	38,4	41,2	44,5	48,0	51,7	55,6	59,8	64,5
250	34,1	35,8	37,8	40,1	42,6	45,4	48,7	52,4	56,0	59,8	64,0	68,8
300	38,5	40,2	42,2	44,5	47,0	49,8	53,2	56,6	60,4	64,4	68,6	73,6
400	46,0	47,7	49,7	52,0	54,5	57,2	60,3	63,5	67,1	71,0	75,4	80,4
450	50,1	51,7	53,8	56,0	58,4	61,2	64,4	67,8	71,3	75,2	79,7	84,8
500	54,2	56,0	57,8	60,1	62,6	65,4	68,3	71,6	75,4	79,5	84,0	89,2
550	58,1	60,0	61,9	64,2	66,7	69,4	72,4	75,9	79,9	84,0	88,0	
600	61,8	63,4	65,5	67,8	70,	73,4	76,5	80,0	84,0	88,2		
678	67,2	69,0	71,1	73,5	76,2	79,2	82,2	85,7	89,5	94,0		

TABLEAU XIV

Coefficient de conductibilité thermique du CO₂

(Valeurs recommandées)

$\frac{\rho}{T}$ kg/m ³ °C	600	650	700	750	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150
25						96,7	106,2	116,8	128,8	142,5	159,7	179,7
53,5	67,7	72,0	77,5	83,6	90,1	97,8	107,8	118,8	130,8	144,8	162,5	
67	67,1	71,2	76,4	82,6	90,2	98,9	108,6					
79	64,6	69,7	75,5	82,4	90,2	99,0	108,8	120,2	133,0			
97	65,0	70,3	76,3	83,3	91,2	100,0	110,3	122,0	135,0			
130	66,0	71,7	78,2	85,5	93,7	103,0	114,0	126,0				
200	69,6	75,9	82,8	90,7	99,0	108,4						
250	74,4	80,6	87,5	95,2								
300	79,1	85,4	92,5	100,3								
400	86,2	92,6										
450												
500	94,7											
550												
600												
678												

TABLEAU XIV

Conductivité thermique du gaz carbonique

$\frac{P}{T \cdot C}$	1	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
25	16,4	91,8	108,3	110,3	129,8	137,8	145,2	152,8	159,8	166,0	172,6	179,0	
53,5	18,6	46,6	85,4	98,8	110,0	119,5	127,0	134,2	140,5	147,5	154,4		
67	19,4	36,3	74,0	90,3	101,0	111,4							
79	20,2	32,8	64,6	82,6	94,8	104,7	113,0	120,6	127,4	133,8	139,7		
97	21,3	31,0	55,7	73,3	85,9	96,0	104,6	112,7	119,5	126,0	132,7		
130	24,1	30,8	45,4	60,3	73,4	83,6	92,4	100,2	107,6	114,0	120,4	126,2	131,6
200	29,7	34,5	41,8	50,9	59,9	67,8	75,7	82,8	89,4	95,5	100,9	106,2	111,0
250	34,1	38,1	43,6	50,5	57,8	64,6	71,0	77,3	83,1	88,5	93,7	98,5	
300	38,5	42,0	46,6	52,0	58,0	63,6	69,5	75,0	80,0	84,9	89,9	94,3	98,6
400	46,0	48,8	52,3	56,1	60,2	64,2	68,4	72,6	76,6	80,5	85,0	88,3	92,0
450	50,1	52,6	55,8	59,0	62,8	66,4	70,2	73,8	77,5	81,2	84,8		
500	54,2	56,6	59,2	62,4	65,6	68,7	72,2	75,6	79,0	82,4	85,7	88,8	91,9
550	58,1	60,4	63,0	65,9	68,7	71,6	74,7	78,1	81,3	84,3	87,4		
600	61,8	63,8	66,3	64,0	71,8	74,5	77,4	80,4	83,3	86,2	89,2		
678	67,2	69,2	71,4	74,0	76,5	79,0	81,5	84,1	86,6	89,1	91,8		

TABEAU XV

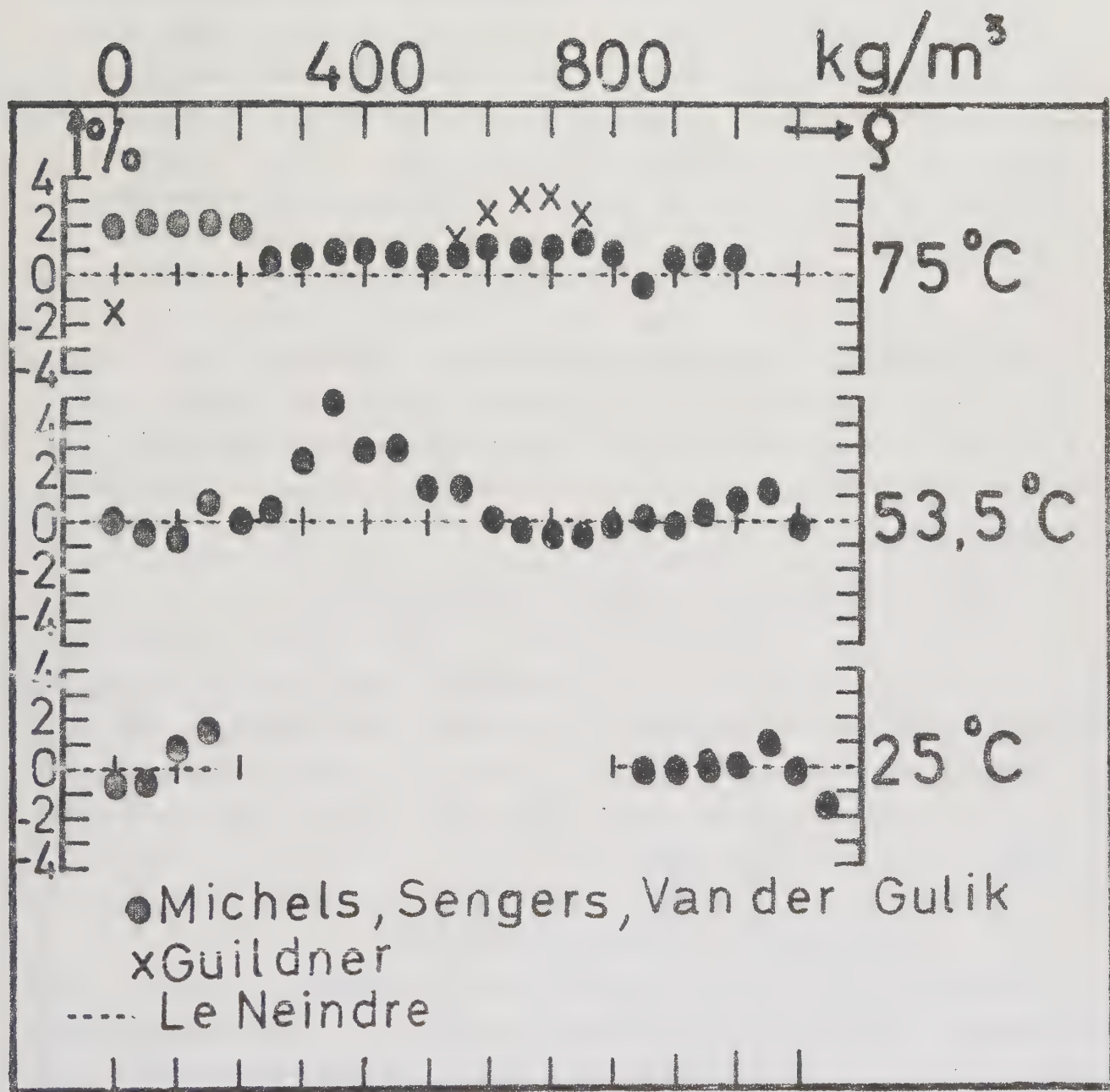


FIG. 38 : Ecarts en fonction de la densité, entre des données de la conductivité thermique du gaz carbonique déterminées par MICHELS e.a. et GUILDNER et les nôtres.

de pression y compris le domaine critique. Citons en particulier les travaux de STOLYAROV, IPATIEV TEODOROVICH (125) jusqu'à 200°C et 300 bars de LENOIR et COMINGS (10), jusqu'à 67°C et 200 bars ; enfin de GUILDNER (37) et de MICHELS, SENGERS et VAN DER GULIK (1), dans la région du point critique. Nous avons étendu le domaine des températures et pressions précédemment étudié, en effectuant des mesures de la température ambiante à 678°C et jusqu'à 1200 bars. Les isothermes de conductivité thermique en fonction de la densité $\lambda = f(\rho)$ sont représentées sur la figure 36, alors que les isobares $\lambda = f(T)$ ont été tracées sur la figure 37, à partir du diagramme précédent. L'ensemble des données est consigné dans les tableaux XIV et XV. Au-delà de 200°C, les données ont été obtenues en interpolant les résultats expérimentaux pour des valeurs rondes de la température, suivant la relation (87). Cette interpolation est valable même pour de grands écarts de température, car au-delà de 200°C, toutes les courbes se déduisent par translation suivant l'axe des conductivités thermiques. Les densités ont été calculées à partir des tables de VUKALOVICH et ALTOUNIN (143) jusqu'à 600 bars et des tables de KENNEDY (144) au-delà de 600 bars. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de MICHELS et ses collaborateurs, comme le montre la figure 38, même relativement près de la région critique, pour laquelle notre dispositif expérimental n'est pas bien adapté.

VI - Conductivité thermique du méthane

Cette étude a été entreprise sur le méthane en vue de confronter les résultats expérimentaux avec les théories existantes. La molécule de méthane, bien que polyatomique, a une configuration sphérique ; on pouvait donc raisonnablement penser lui appliquer les théories des propriétés de transport des sphères rigides. Le méthane est en outre le premier terme d'une série homologue : celle des hydrocarbures saturés, et il nous a semblé intéressant d'étudier la conductivité thermique de cette série homologue, en vue de déduire quelques lois

expérimentales de la variation de conductivité thermique avec la température et la pression. Nous n'avons étudié en fait que deux composés de cette série : le méthane et l'éthane, pour les raisons suivantes : lorsque le nombre de carbone augmente dans la série homologue, le point critique est déplacé vers les hautes températures et la température de décomposition vers les basses températures. Par suite des incertitudes des mesures dans la région critique et de la mauvaise définition de la température de décomposition, le domaine de température utile, où des mesures sûres sont possibles, diminue très rapidement quand le nombre des atomes de carbone croît.

VI.1 - Résultats à la pression atmosphérique

Les valeurs expérimentales de la conductivité thermique du méthane à la pression atmosphérique sont présentées dans le tableau XVI.

TABLEAU XVI

Conductivité thermique du méthane à 1 bar

T °C	25	95	133	147	192	211	250	298	302	348	375	452
λ_{ex} 10^{-1}°C^{-1}	34,3	45,0	51,2	53,8	62,2	65,5	72,2	83,5	84,5	94,0	99,5	114,2
λ_{cal} 10^{-1}°C^{-1}	34,1	45,3	51,7	54,1	62,2	65,6	73,1	82,6	83,4	93,1	99,0	116,8
écarts %	0,64	-0,60	-0,96	-0,59	0,00	-0,21	0,20	1,10	1,28	0,94	0,56	-2,29

Dans ce tableau sont également présentées les données calculées par la relation :

$$\lambda_0 = \frac{A \sqrt{T}}{a_1 T + 1 + \frac{a_2}{T}} \quad (89)$$

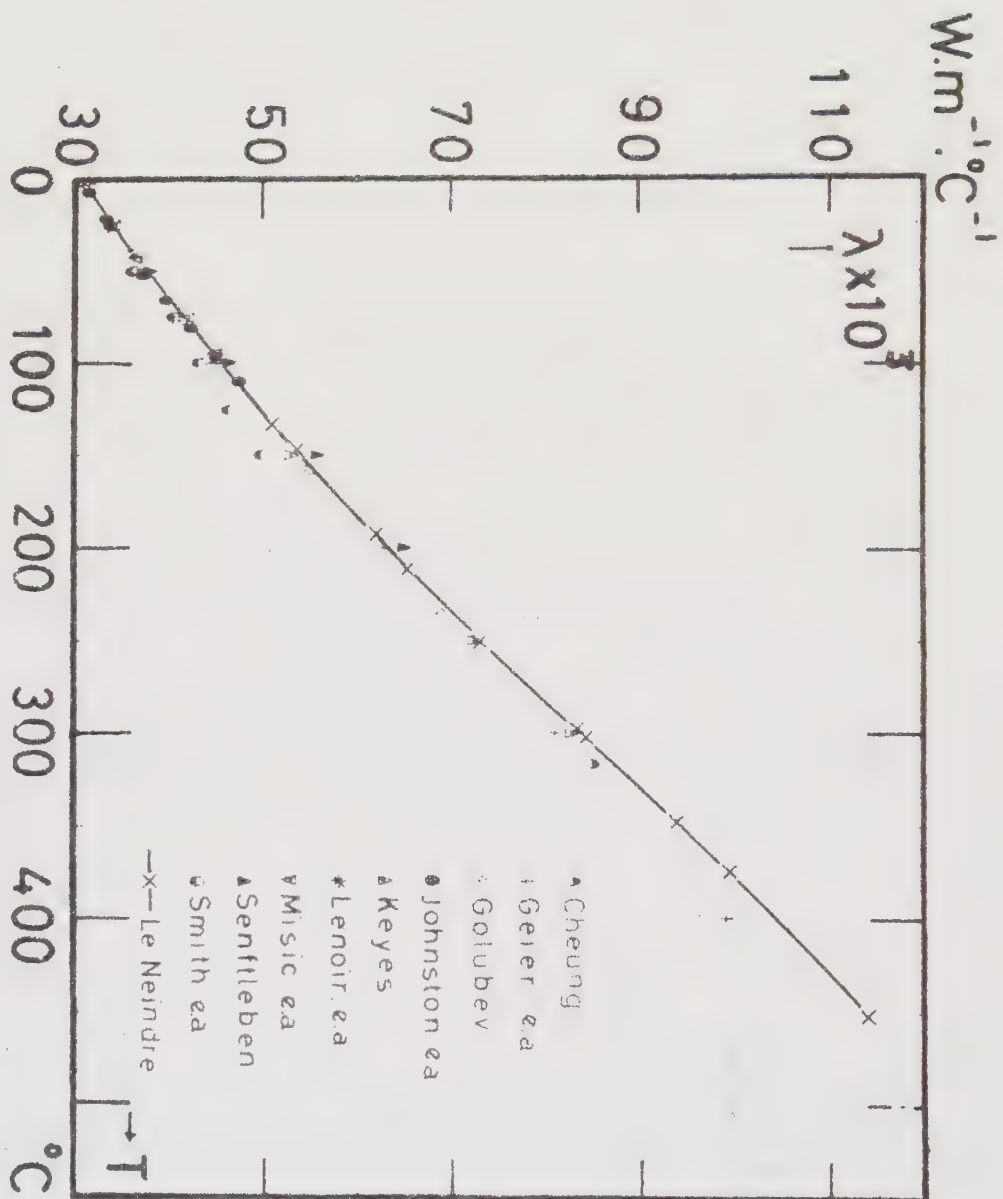


FIG. 39 : Comparaison entre les données expérimentales de la conductivité thermique du méthane à la pression atmosphérique mesurées par divers auteurs et les nôtres.

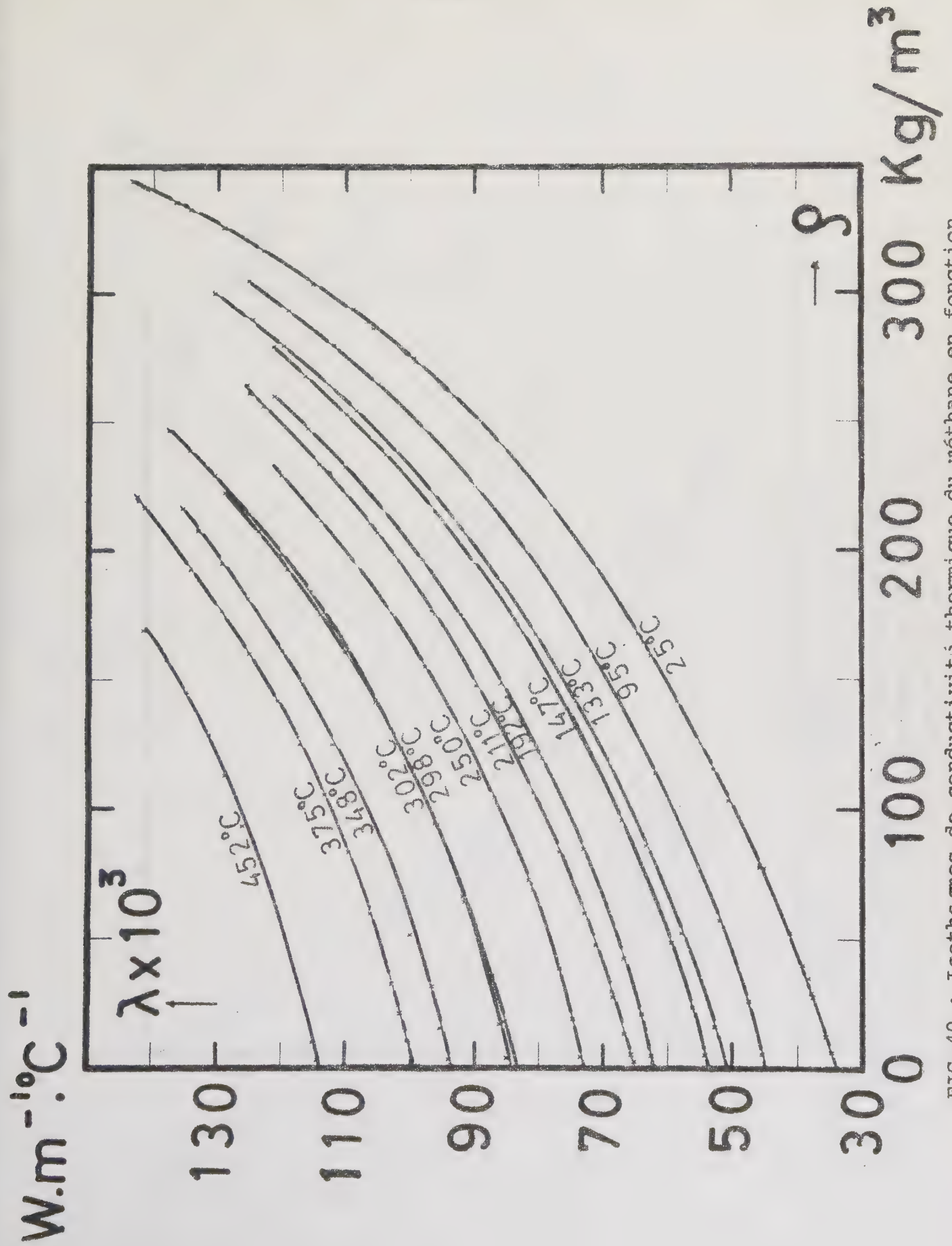


FIG.40 : Isothermes de conductivité thermique du méthane en fonction de la densité.

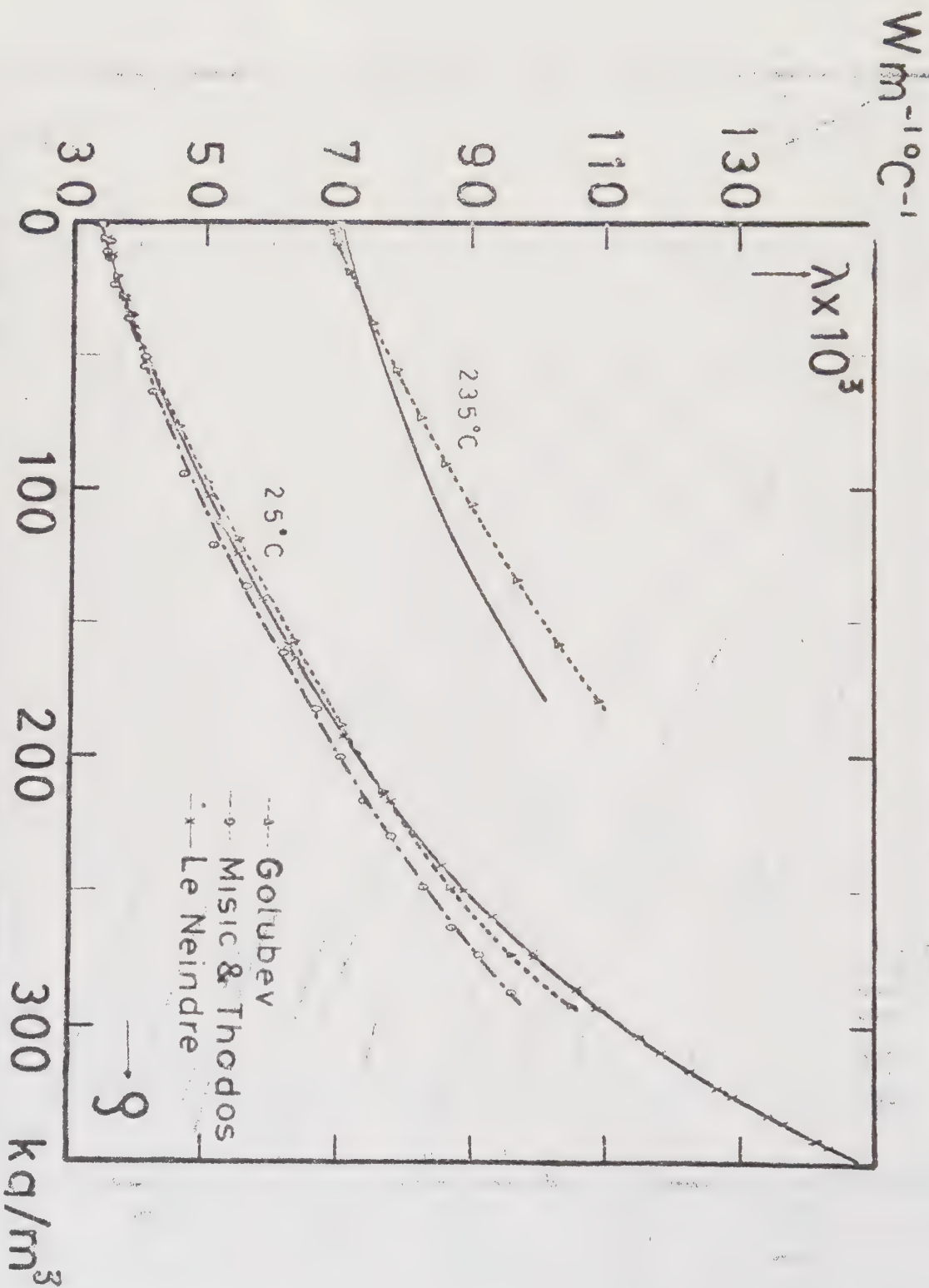


FIG. 41 : Comparaison en fonction de la densité à 25°C et 235°C entre les conductivités thermiques du méthane mesurées par GOLUBEV, MISIC e.a. et les nôtres.

Coefficient de conductibilité thermique du méthane

$\begin{matrix} T \\ P \end{matrix}$	25	95	147	192	250	300	348	375	452
1	34,3	45,0	53,8	62,2	73,2	84,0	94,0	99,5	114,2
50	38,4	47,6	56,2	64,3	74,7	85,5	95,0	100,8	115,3
100	45,2	51,6	59,4	66,8	76,6	87,3	96,6	102,4	116,6
200	62,0	61,4	66,6	72,6	81,4	91,4	100,2	105,8	119,5
300	76,8	71,0	74,3	79,0	86,6	95,8	104,0	109,3	122,5
400	88,8	80,3	81,8	85,0	91,8	100,4	108,4	113,0	125,6
500	99,4	88,8	89,2	91,8	97,2	104,8	112,7	116,9	128,4
600	108,8	96,4	96,2	97,8	102,6	109,7	116,9	120,8	131,3
700	117,4	103,7	102,8	103,5	107,8	114,2	121,0	124,6	134,4
800	125,5	110,9	109,2	109,2	112,8	118,7	125,0	128,4	137,7
900	132,5	117,7	115,0	114,8	117,6	122,7	128,6	131,8	141,1
1000	140,6	124,	120,4	120,4	122,4	127,1	132,3	135,8	
1100	146,8								

TABLEAU XVII

T est exprimé en °C et P en bar.

avec les coefficients :

$$A = 7,47.10^{-3}$$

$$a_1 = 7,02.10^{-4}$$

$$a_2 = 0,89.10^3$$

(T est exprimé en °K)

et les écarts entre les valeurs calculées et expérimentales. Sur la figure 39 nous avons comparé nos résultats à 1 bar, à ceux pris dans la littérature, à savoir de : GEIER et SCHAFER (124), GOLUBEV (16), JOHNSTON et GRILLY (42), KEYES (110), LENOIR et COMINGS (10), MISIC et THODOS (7), SENFTLEBEN (145), SMITH, DURBIN et KOBAYASHI (146). Jusqu'à 250°C l'accord est satisfaisant sauf avec les données de SMITH e.a. L'écart augmente ensuite avec la température pour atteindre 5 % à 450°C avec les données de GEIER et SCHAFER.

VI.2 - Résultats à haute pression

Sur la figure (40) est porté l'ensemble de nos résultats dans une représentation $\lambda = f(\rho)$. La densité ρ a été obtenue à partir de l'équation de BENEDICT-WEBB-RUBBIN, avec les coefficients pris dans "Handbook of Natural Gas Engineering" (147). L'écart entre les valeurs de ρ calculées par cette équation et les valeurs expérimentales (148) (149) ne dépasse pas $\pm 0,5$ %. Nos données en fonction de la densité ont été comparées à celles de GOLUBEV (16) à 25,5°C et 235°C et celles de MISIC et THODOS (7) à 24,6°C (Fig. 41). Les données de STOLYAROV et de ses collaborateurs (125) ne figurent pas sur ce diagramme car elles présentent une dispersion importante. Si l'accord est satisfaisant avec les données de GOLUBEV à 25°C, l'écart atteint par contre 12 % à la densité $\rho = 290 \text{ kg m}^{-3}$, avec celles de MISIC et THODOS. A partir du diagramme d'isothermes $\lambda = f(T)$, nous avons calculé les isobares $\lambda = f(T)$, (tableau XVII).

Conductivité thermique de l'éthane

T	T = 35°C		T = 70°C		T = 133°C		T = 210°C		T = 298°C		T = 376°C		T = 451°C		T = 527°C	
	P	λ	ρ	λ	ρ	λ	ρ	λ	ρ	λ	ρ	λ	ρ	λ	ρ	λ
1		22,6		27,4		35,7		50,6		65,8		80,7		94,9		
100	364,3	76,6	242,2	62,2	122,3	47,4	83,7	57,3	67,0	72,8	57,0	84,0	50,1	97,8		
200	406,9	99,0	355,2	83,2	253,5	69,8	175,7	64,4	133,0	78,0	111,3	89,1	97,1	101,6		
300	430,4	109,2			319,2	81,4	242,8	78,5	188,4	84,6	158,8	94,2	138,9	105,6		
400	447,2	119,0			355,8	92,0	288,5	86,8	231,9	91,0	197,9	99,6	174,1	109,8		
500	460,9	127,6			381,2	100,5	321,5	94,2	266,1	17,3	230,1	104,4	204,2	113,8		
600	471,2	135,0			400,3	108,6	346,2	100,8	293,6	103,2	257,3	109,2	229,9	117,8		
700	481,2	143,0			415,2	115,0	365,3	107,4	316,3	108,4	280,3	113,6	252,2	121,8	229,4	130,4
800	489,0	149,0			427,8	121,8	382,5	113,7	335,2	113,6	300,1	117,9	271,7	125,6	248,4	134,0
900	496,8	155,0			439,4	128,0	396,4	119,2	351,4	118,4	317,2	122,1	289,0	129,2	265,4	137,3
1000	503,6	160,0			448,7	133,6	408,5	124,4	365,6	123,0	332,2	126,0	303,7	132,4	281,0	140,6

TABLEAU XV

T est exprimé en °C, P en bar, ρ en kg/m⁻³

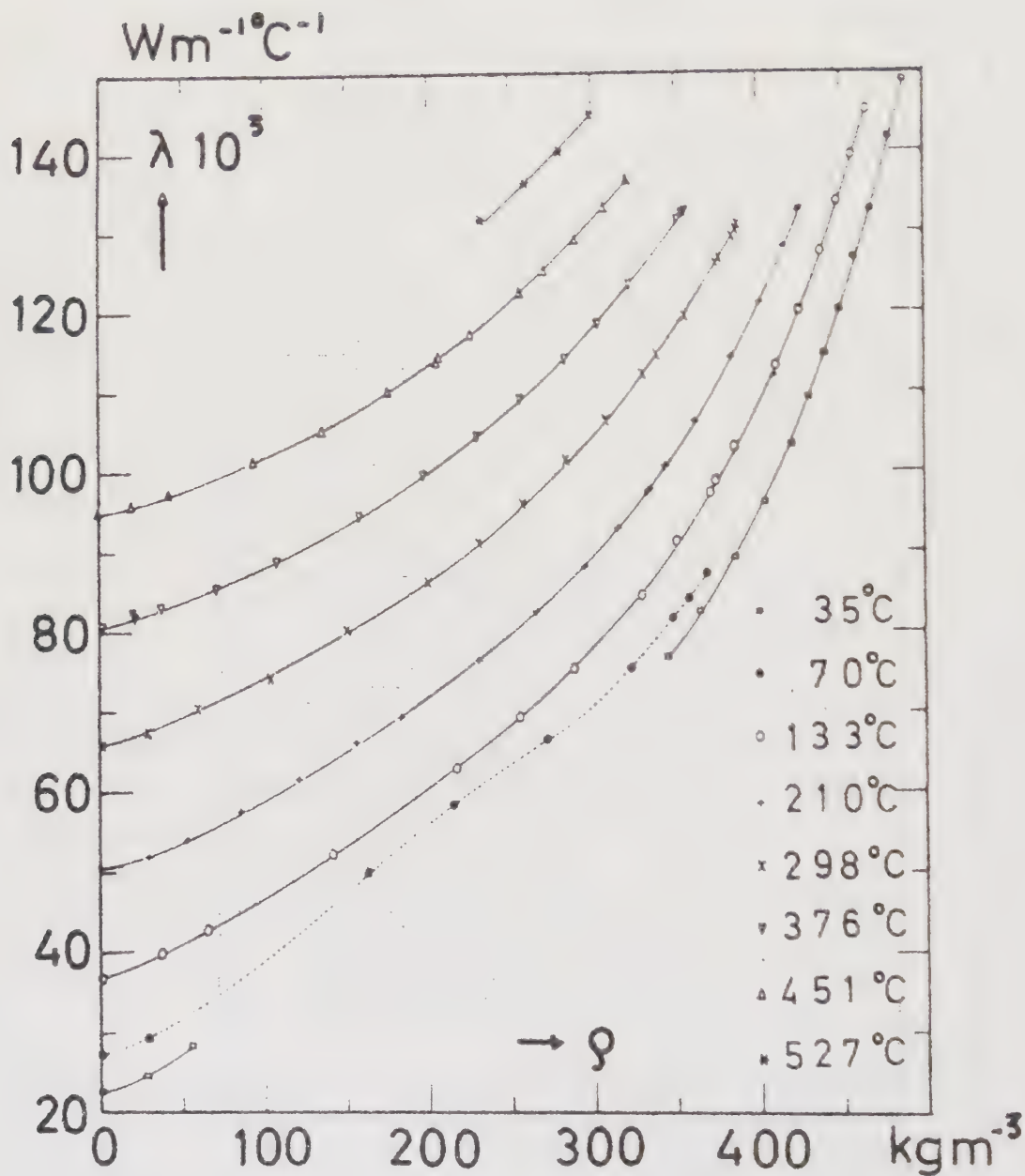


FIG. 42 : Isothermes de conductivité thermique de l'éthane en fonction de la densité.

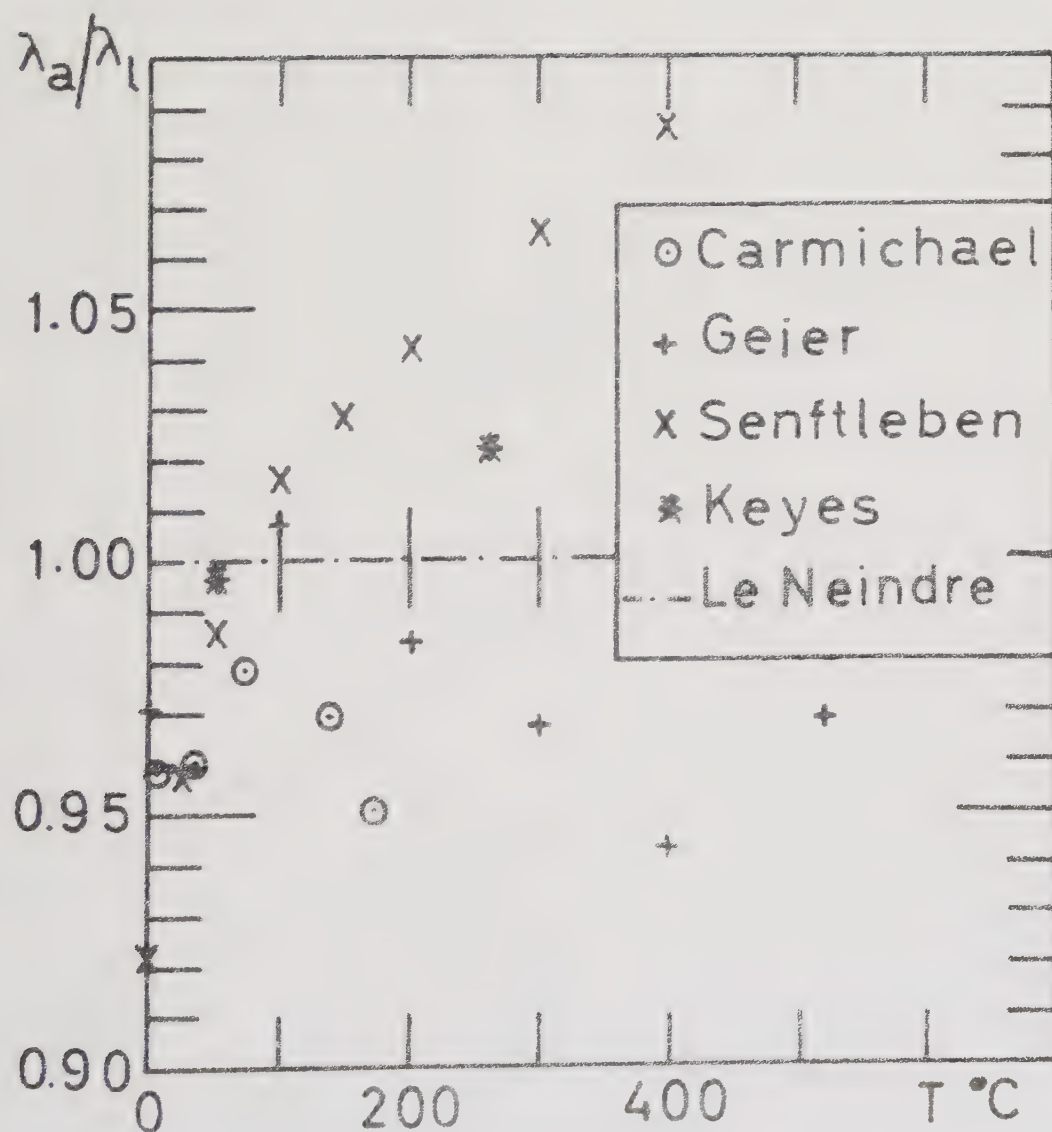


FIG. 43 : Rapports pour l'éthane à la pression atmosphérique entre les données de divers auteurs (λ_a) et les nôtres (λ_l)

VII - Conductivité thermique de l'éthane

L'ensemble des données est consigné dans le tableau XV. Les densités ont été calculées par l'équation de BENEDICT - WEBB - RUBBIN avec les coefficients pris dans "Handbook of Natural Gas Engineering" (147). Le diagramme d'isothermes de conductivité thermique, en fonction de la densité, est représenté figure 42. Dans la région critique les isothermes sont déformés comme pour le gaz carbonique et laissent prévoir un maximum de conductivité thermique au voisinage de la densité critique.

A la pression atmosphérique les données de divers auteurs : CARMICHAEL, BERRY et SAGE (150) GEIER et SCHÄFER (124) KEYES (110) SENFTLEBEN (145) sont comparées avec les nôtres. L'écart est de l'ordre de $\pm 5\%$ (fig. 43).

CHAPITRE VI

COMPARAISON DE NOS RESULTATS AVEC LES THEORIES

Les théories des propriétés de transport font appel à des développements mathématiques compliqués, aussi nous ne retiendrons que les principaux résultats. Les théories que l'on considérera décriront les principaux états suivants :

- 1) Le gaz dilué.
- 2) Le gaz modérément dense.
- 3) Le gaz dans la région critique.
- 4) L'état liquide.

I - Le gaz dilué

Nous étudierons tout d'abord les gaz monoatomiques et nous verrons ensuite les modifications qui peuvent être apportées aux théories pour rendre compte de la conductivité thermique des gaz polyatomiques.

I.1 - Gaz monoatomiques

Pour un gaz dilué monoatomique une théorie très complète a été développée par CHAPMAN et ENSKOG. Leur développement rigoureux est basé sur la connaissance de la fonction de distribution

$F_i(\bar{r}, \bar{V}_i, t)$. Cette fonction représente le nombre de molécules d'espèce i qui se trouvent dans l'unité de volume autour du point $\bar{r}$ et ont des vitesses unitaires autour de $\bar{V}_i$ au temps t . Si le gaz est en équilibre, c'est à dire qu'il n'y a pas de gradients de composition, de vitesse, ou de température; alors $F_i(\bar{r}, \bar{V}_i, t)$ se réduit à la distribution Maxwellienne

$$F_i^0 = n_i (m_i / 2kT)^{3/2} \exp(-m_i V_i^2 / 2kT) \quad (90)$$

Quand le système est hors d'équilibre, il faut obtenir une autre solution de l'équation intégral-différentielle de BOLTZMANN. Nous sommes intéressés par une des propriétés des gaz qui diffère légèrement de l'équilibre, puisque c'est seulement à cette condition que le flux est linéaire en fonction du gradient de

température, donc dans des conditions telles que l'on définit habituellement la conductivité thermique. Dans ce cas la fonction de distribution est presque Maxwellienne et l'équation de Boltzman peut être résolue par une méthode de perturbation due à CHAPMAN et ENSKOG. Les solutions sont utilisées pour obtenir les expressions pour les flux et les coefficients de transport dont la conductivité thermique. La méthode est exposée en détail dans le traité de CHAPMAN et COWLING (19).

La théorie de Chapman-Enskog conduit, pour des potentiels d'interaction du type , à l'expression suivante pour la conductivité thermique des gaz monoatomiques :

$$\lambda_0 = 0,0832495 \frac{\sqrt{T/M} f_2(T^*)}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)}(T^*)} \text{ en Wm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad (91)$$

avec M : masse atomique

T : température en °K

$T^* = kT/\epsilon$: température réduite (k = constante de Boltzman et ϵ hauteur du puits de potentiel)

σ : paramètre de distance fonction du potentiel intermoléculaire (en Å)

$\Omega^{(2,2)}(T^*)$: intégrale de collision réduite

$f_2(T^*)$: facteur correctif pour les approximations mathématiques élevées.

La méthode de CHAPMAN-ENSKOG est fondée sur les hypothèses suivantes:

- tous les chocs sont élastiques, c'est-à-dire que la vitesse persiste après l'impact.
- toutes les paires de molécules suivent une loi de force simple telle que la force dépend seulement de la distance de séparation entre les molécules.
- les molécules les plus rapides ont aussi les plus grands moments cinétiques et les plus grandes énergies cinétiques de translation.
- seuls les chocs binaires sont pris en compte.

Les résultats ne s'appliquent pas aux densités pour lesquelles les chocs entre trois molécules entrent en jeu, à cause de la dernière approximation.

Le calcul de la conductivité thermique nécessite donc la

connaissance des intégrales de collision que l'on détermine à partir des forces intermoléculaires, et l'évaluation de ces forces intermoléculaires. En principe les forces intermoléculaires peuvent être obtenues à partir de la mécanique quantique, dans les conditions de validité très générale du théorème de Born-Oppenheimer, si l'on se donne les constantes fondamentales telles que la masse et la charge de l'électron, et la constante de Planck. En pratique, il n'est pas encore possible d'effectuer de tels calculs avec suffisamment de précision, sauf pour les systèmes simples tels que deux atomes d'hydrogène (151). Pour les systèmes plus compliqués des approximations doivent être introduites. On peut espérer, cependant, que les calculs sont qualitativement corrects et indiquent la forme générale du potentiel intermoléculaire. Puisque la loi de force intermoléculaire n'est pas connue à priori, le processus habituel est d'adopter une forme de la loi de force rendue plausible par des arguments variés et d'utiliser les données expérimentales pour évaluer les paramètres ajustables dans le potentiel analytique. Les données expérimentales obtenues à partir des seconds coefficients du viriel, des propriétés de transport, de la dispersion des faisceaux moléculaires, peuvent être utilisées à cette fin. Les intégrales de collision ont été calculées et tabulées pour un certain nombre de potentiels analytiques (132) (153).

Récemment HANLEY et ses collaborateurs ont essayé d'éclaircir les relations entre les expressions théoriques des modèles de fonctions et les données expérimentales (154) (155) (156). A cet effet les fonctions potentielles peuvent être dérivées et classées en familles. Par exemple nous avons la famille m-6 où m est un paramètre de la famille. Si $V(r)$ est le potentiel d'interaction de deux molécules séparées par une distance r , les fonctions de la famille m-6 s'écrivent :

$$V(r) = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^m - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \left[\left(\frac{6}{m} \right)^{\frac{6}{m-6}} - \left(\frac{6}{m} \right)^{\frac{m}{m-6}} \right]^{-1} \quad (92)$$

où le paramètre de distance σ est égal à la distance séparant les molécules quand $V(r) = 0$. Le paramètre de famille m traduit la partie répulsive de l'interaction. Quand $m = 12$ nous avons le potentiel 12-6 ou de Lennard-Jones :

$$V(r) = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (93)$$

La famille exponentielle : 6 ou exp: 6 est fréquemment utilisée. Le paramètre α , caractéristique de la famille, représente le degré d'intensité de la partie répulsive du potentiel d'interaction.

$$V(r) = \frac{\epsilon}{1 - 6/\alpha} \left[\frac{6}{\alpha} \exp \left\{ \alpha \left(1 - \frac{r}{r_m} \right) \right\} - \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad (94)$$

où r_m est la valeur de r pour l'énergie minimum.

D'autres potentiels ont également été utilisés, par exemple, - le potentiel de Kihara :

$$V(r) = \left[\left(\frac{\sigma - a}{r - a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma - a}{r - a} \right)^6 \right] ; r > a \quad (95)$$

$$V(r) = \infty ; r \leq a \quad (96)$$

(Ici la dimension finie de la molécule est prise en considération en incluant le diamètre atomique a .)

- le potentiel de Morse :

$$V(r) = \epsilon \left\{ \exp \left[-2 \left(\frac{c}{\sigma} \right) (r - r_m) \right] - 2 \exp \left[- \left(\frac{c}{\sigma} \right) (r - r_m) \right] \right\} \quad (97)$$

(où c est lié à la courbure du potentiel à $r = r_m$)

L'équivalence réelle des représentations mathématiques recouvre des courbes $V(r)$, elle ne peut être parfaite mais peut exister dans la région utile de $V(r)$; en outre, l'effet sur la conductivité thermique par exemple, des écarts sur $V(r)$ est également très variable, suivant la région de $V(r)$ considérée. HANLEY (156) a montré que si l'on peut représenter une forme d'une famille donnée au moyen d'une expression théorique à partir des données expérimentales, on peut obtenir la même représentation pour une forme d'une autre famille. Tour à tour les formes de différentes familles peuvent être interchangeables sans altérer sensiblement la représentation. Il apparaît ainsi que les données expérimentales, du type de celles que nous considérons dans le

présent mémoire, ne permettent pas jusqu'ici de choisir avec certitude entre les différentes représentations proposées.

Les valeurs du coefficient de conductibilité thermique, pour une substance donnée, dépendent donc surtout du choix du paramètre de la molécule. Ce paramètre est dérivé des données d'équilibre, mais est sujet à quelques erreurs, d'abord à cause des incertitudes expérimentales, mais aussi parce que l'approximation d'additivité des potentiels intermoléculaires affecte différemment les propriétés d'équilibre et de non équilibre.

La conductivité thermique de l'argon a été calculée (157), à partir de l'équation (91), en utilisant les intégrales de collisions de Kihara et en posant :

$$\frac{a}{\sigma} = 0,1 ; \quad \sigma = 3,35 \text{ \AA} ; \quad \text{et} \quad \frac{\epsilon}{k} = 139,8^\circ \text{K}$$

Sur la figure 21, sont représentés les écarts entre les données calculées et expérimentales.

Si l'on connaît la conductivité thermique de deux gaz monoatomiques, dans des domaines de températures réduites différents, le rapport des intégrales de collision pour un potentiel donné peut être calculé et comparé avec la théorie.

La relation (91) conduit en effet à :

$$\frac{\lambda_0(\text{He})}{\lambda_0(\text{Ar})} = \frac{\sigma^2(\text{Ar})}{\sigma^2(\text{He})} \sqrt{\frac{M(\text{Ar})}{M(\text{He})}} \frac{\Omega^{(2,2)}(T_{\text{Ar}}^*)}{\Omega^{(2,2)}(T_{\text{He}}^*)}$$

$$\frac{\lambda_0(\text{He})}{\lambda_0(\text{Ar})} = K \frac{\Omega^{(2,2)}(T_{\text{Ar}}^*)}{\Omega^{(2,2)}(T_{\text{He}}^*)} \quad (98)$$

Les indices He et Ar se réfèrent respectivement à l'hélium et l'argon.

Sur la figure 44 nous avons représenté le rapport $\Omega^{(2,2)}(T_{\text{Ar}}^*) / \Omega^{(2,2)}(T_{\text{He}}^*)$ et nous l'avons comparé avec celui obtenu à partir d'un potentiel de Lennard-Jones tabulé dans la référence (143).

L'équation (91) peut être combinée à celle qui exprime la viscosité à partir de la théorie de Chapman-Enskog :

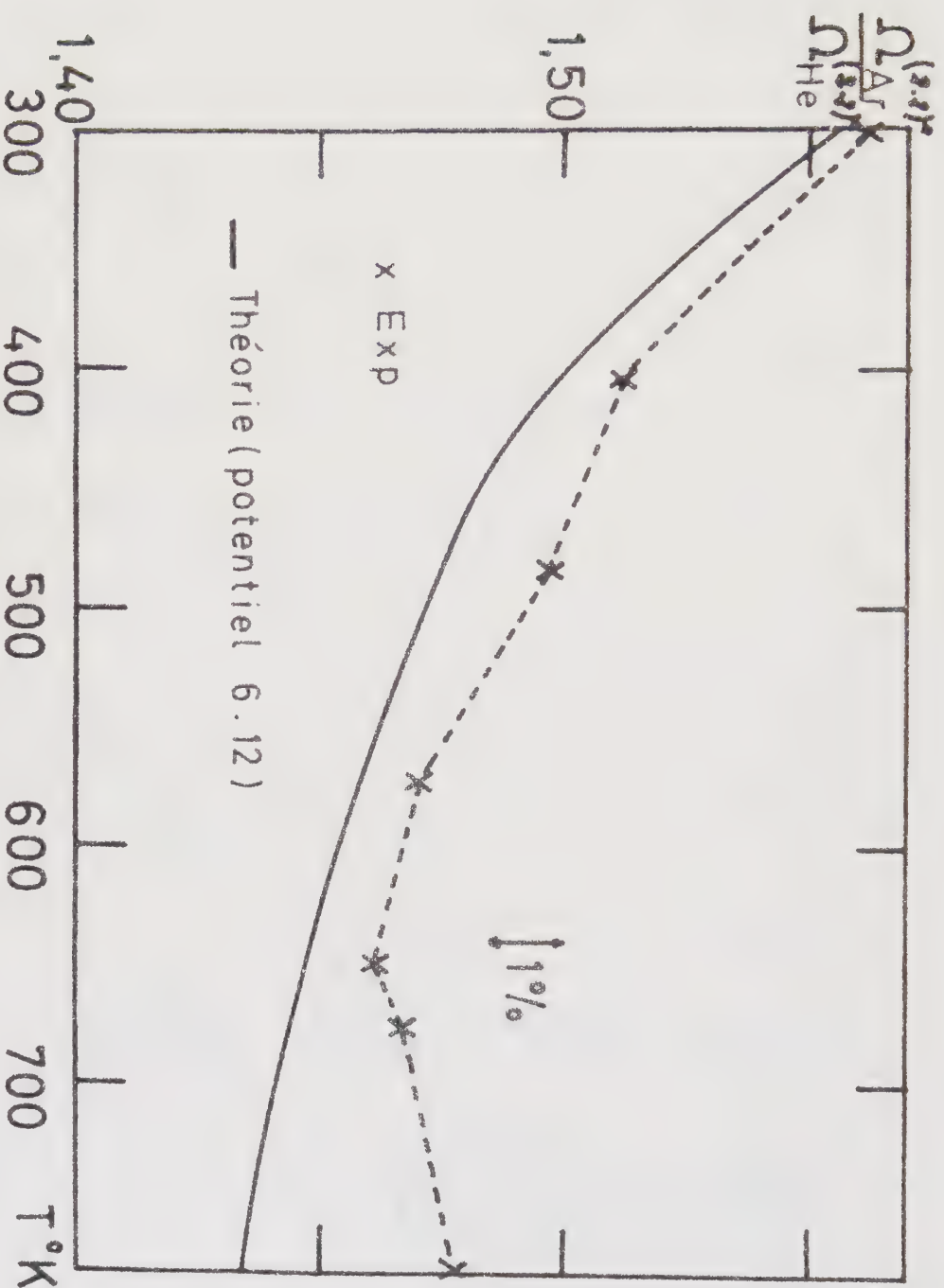


FIG. 44 : Comparaison du rapport des intégrales de collision $\Omega^{(2.2)}$ de l'argon et de l'hélium déterminé à partir de la conductivité thermique et du rapport théorique déterminé à partir du potentiel 6-12 de LENNARD-JONES.

$$10^7 \times \eta_0 = \frac{26,693 (MT)^{\frac{1}{2}} t_0}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)}(T^*)} \quad \text{en kg m}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad (99)$$

pour donner une relation simple entre conductivité thermique et viscosité, pour les gaz monoatomiques

$$\lambda_0 = 2,5 \eta_0 \frac{C_v}{M} \quad (100)$$

Cette équation permet de calculer la conductivité thermique à partir de la viscosité et de la chaleur spécifique à volume constant $C_v = \frac{3}{2} R$. Sur la figure 45 nous avons représenté la variation, à la pression atmosphérique, du facteur d' EUCKEN ($f = \lambda M / \eta C_v$) (101), avec la température, pour l'argon et l'hélium. Les données de la viscosité ont été extraites des tables du N.B.S. pour l'argon (158) et de la référence (120) pour l'hélium. Si l'accord avec la théorie ($f = 2,5$) reste dans des limites satisfaisantes pour l'hélium, l'écart devient important pour l'argon à haute température. Bien que cet écart puisse être dû à une erreur sur la détermination de la conductivité thermique, dont la précision est du même ordre de grandeur que cet écart, des expériences récentes ont montré que certaines tables de viscosités pouvaient comporter des erreurs systématiques (156). Les tables du N.B.S., sur la viscosité de l'argon, sont en effet basées sur des données expérimentales dues à TRAUTZ et BINKELE (159), TRAUTZ et ZINK (160) et VASILESCO (161) (fig. 46). Ces données ne sont pas en accord avec les viscosités calculées par AMDUR et ROSS (162), à partir d'une fonction d'énergie potentielle déduite des expériences de dispersion de faisceaux atomiques. Des expériences plus récentes ont montré que les anciennes données sur la viscosité pouvaient être erronées à haute température. Ces nouvelles données comprennent les résultats précis de DI PIPPO et KESTIN (163), entre 25°C et 300°C, et les résultats non publiés de GUEVARA, Mc INTER et WAGEMAN (164), entre 1100 et 2100°K. Ces dernières données ont été très bien représentées par une fonction exponentielle 6, avec $\alpha = 15$, $\sigma = 3,68 \text{ \AA}$, $\frac{E}{k} = 156,5 \text{ } ^\circ\text{K}$, par HANLEY et CHILDS (147) (fig. 47). Les conductivités thermiques de l'argon que l'on peut calculer avec ces paramètres sont en

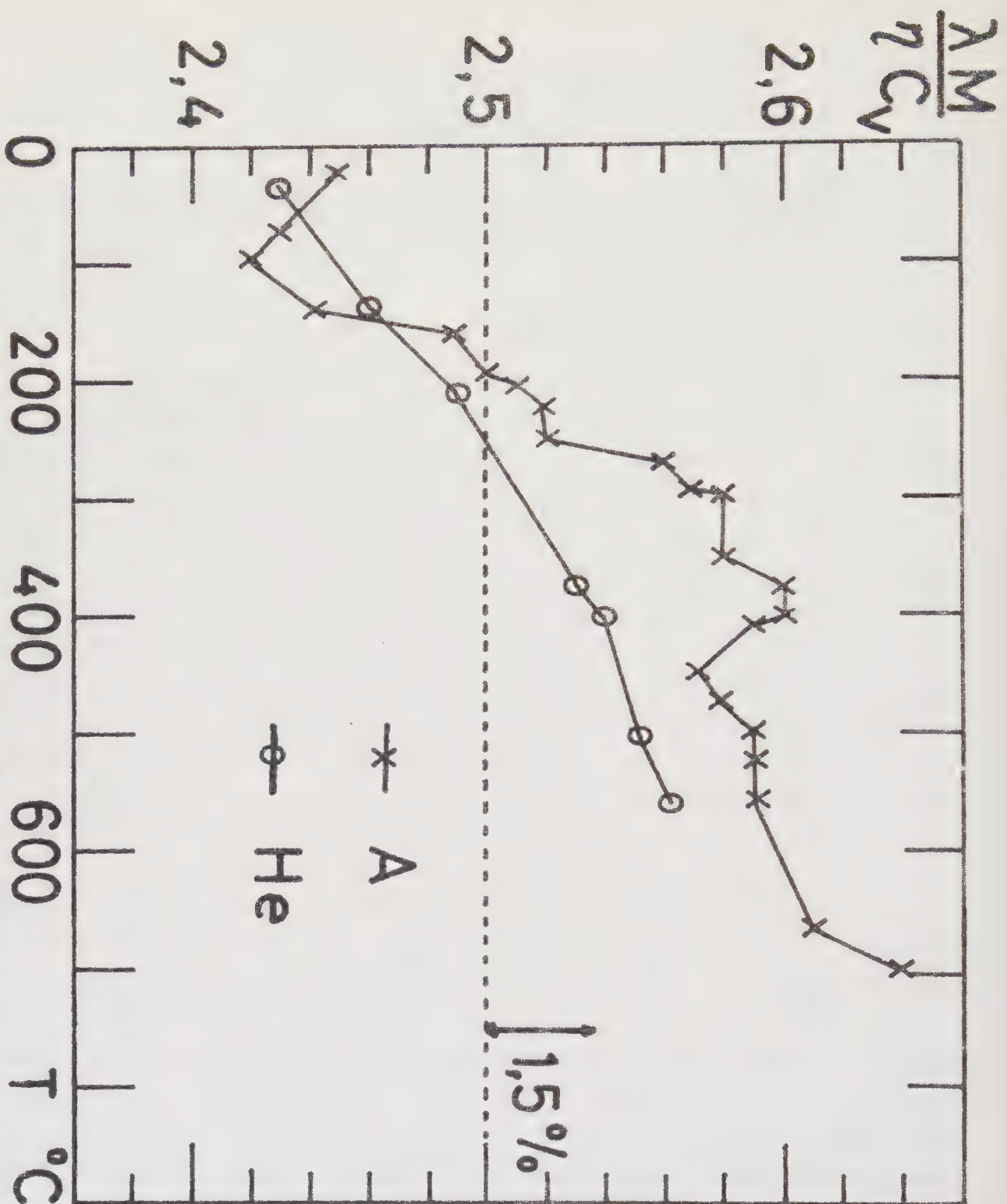


FIG. 45 a : Variation du facteur d'Eucken $f = \lambda M / \eta C_v$, avec la température et la pression atmosphérique, de l'argon et de l'hélium. (Les viscosités sont extraites des tables du N.B.S. pour l'argon et des tables de Tsederberg e.a. pour l'hélium).

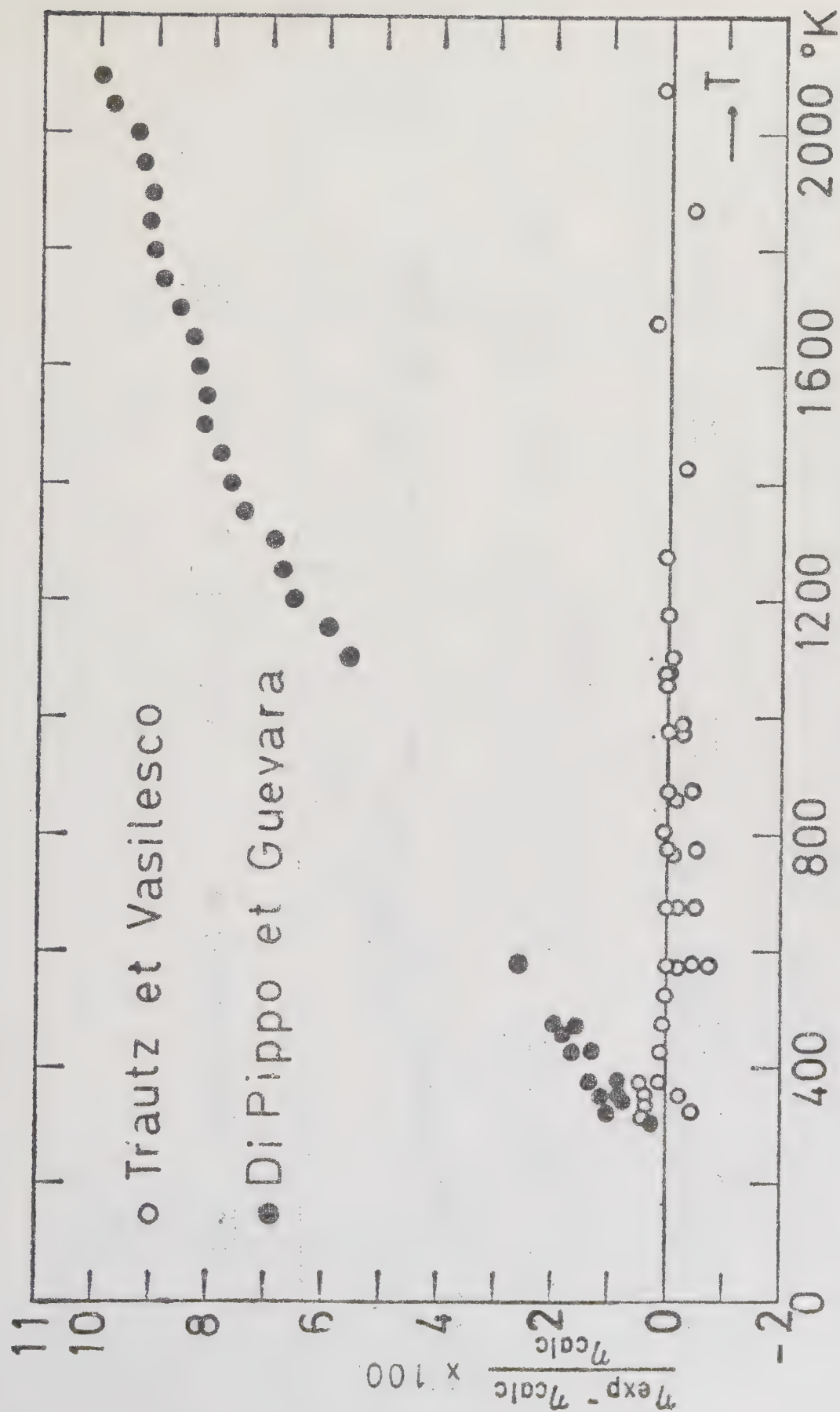


FIG. 46 : Représentation des coefficients de viscosité de l'argon dilué par l'équation (99) et la fonction 40-6 avec $\sigma = 3,15$ Å et $\epsilon/k = 224,1$ °K.

v Di Pippo & Kestin

◆ Guevara e.a

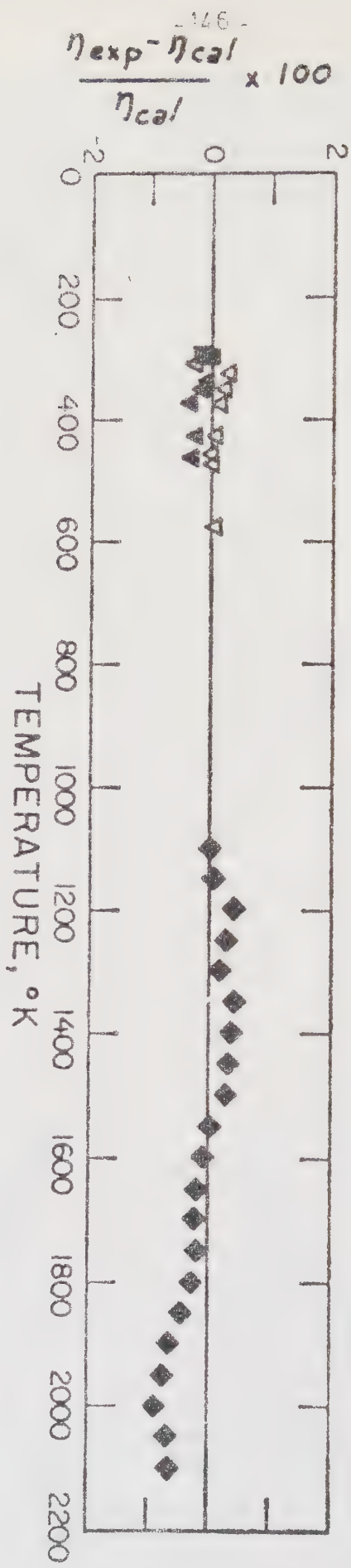
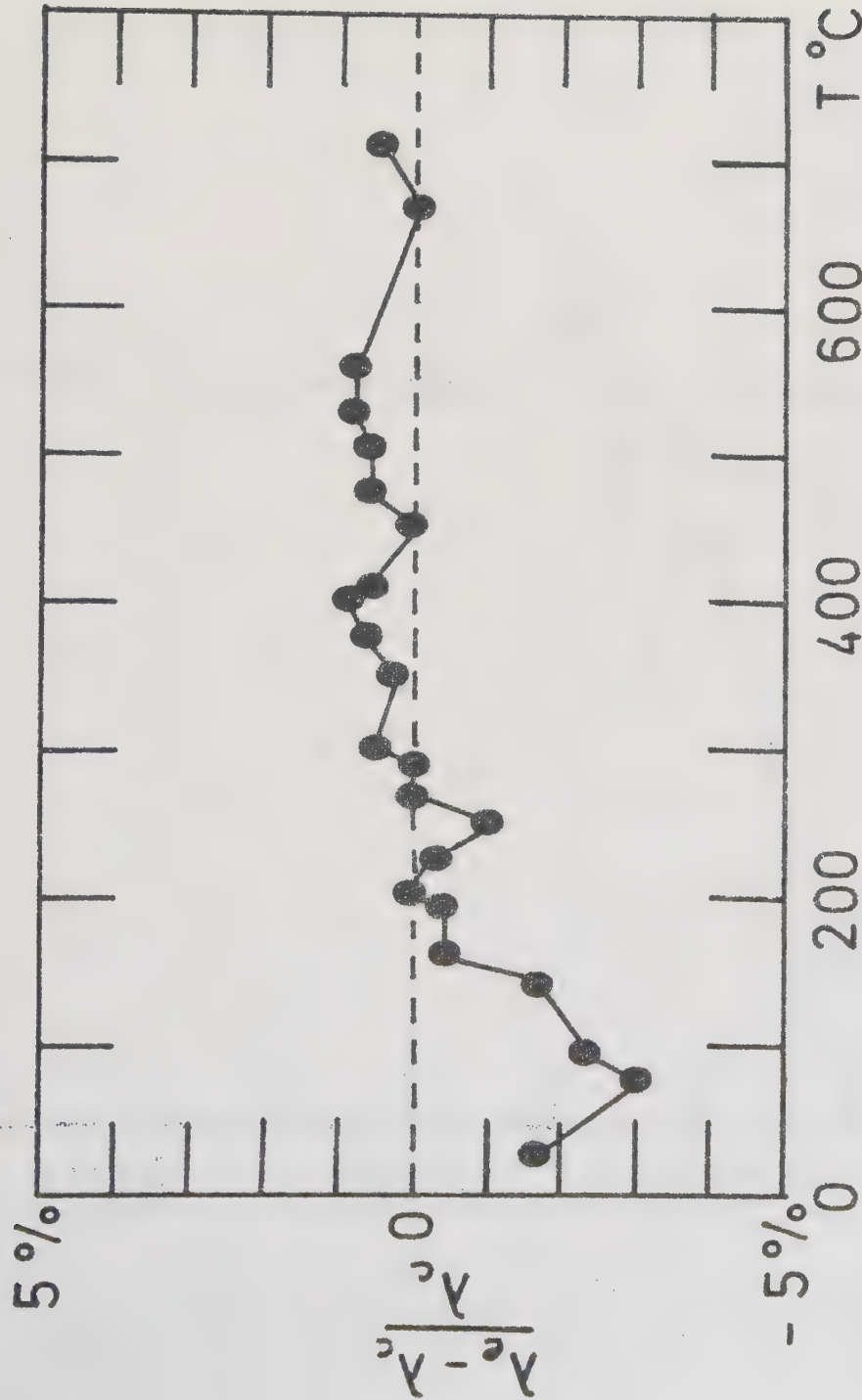


FIG. 47 : Représentation des coefficients de viscosité de l'argon dilué par l'équation (99) et la fonction Exp. 6 avec $\alpha = 15$, $\sigma = 3,68 \text{ \AA}$, $\epsilon / k = 156,5^\circ \text{ K}$.



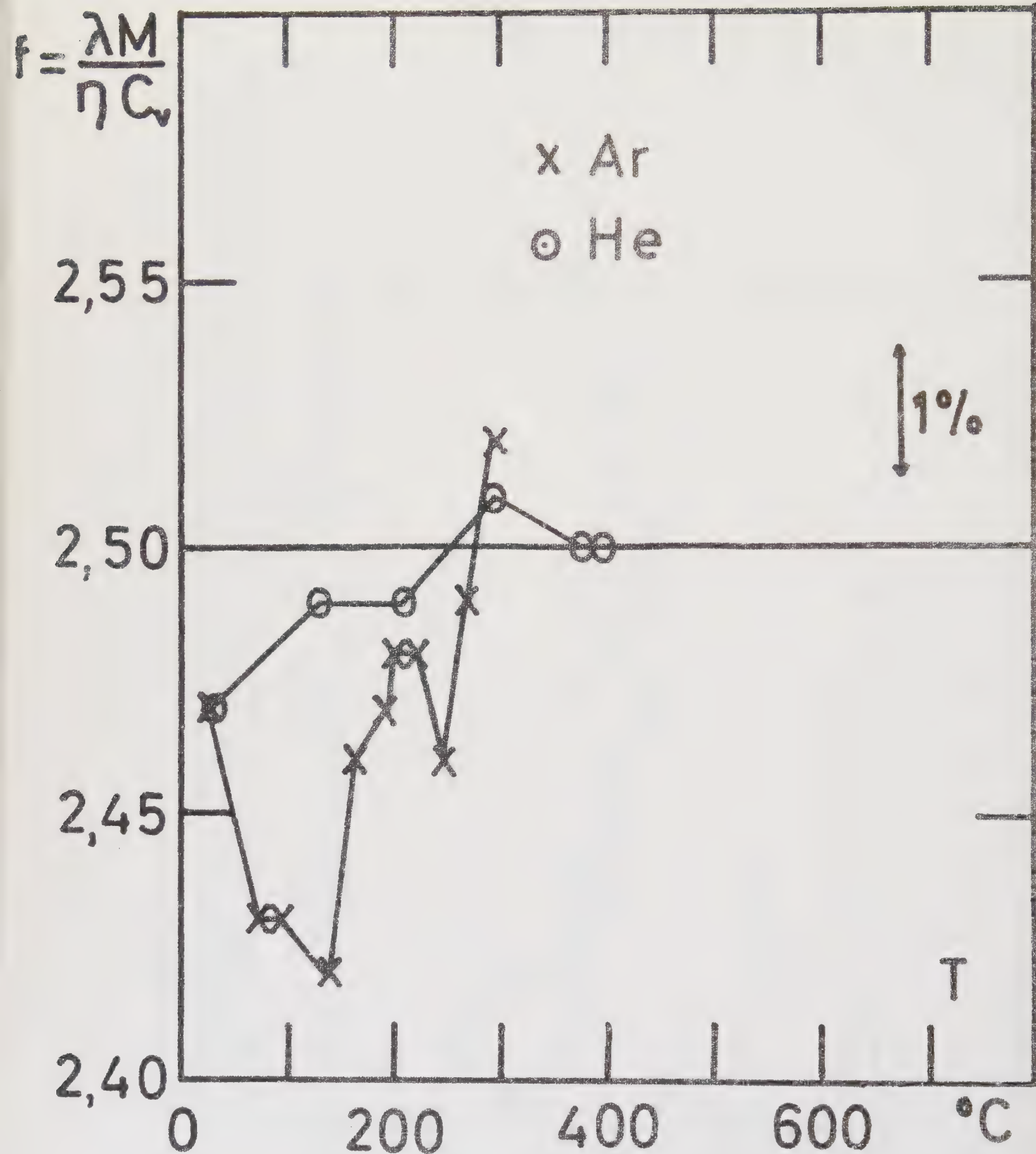


FIG.45b : Variation du facteur d'Eucken $f = \frac{\lambda M}{\eta C_v}$ avec la température et à la pression atmosphérique, de l'argon et de l'hélium. (les viscosités sont extraites d'une publication de DI PIPPO et KESTIN (163)).

meilleur accord avec les données expérimentales (fig. 48). Sur la figure 45 b, nous avons représenté les facteurs d' EUCKEN de l'argon et de l'hélium à la pression atmosphérique, en choisissant pour la viscosité les données récentes de DI PIPPO et KESTIN (163). Nous constatons que l'accord avec la théorie ($f=2,5$) est meilleur que précédemment (fig. 45).

I.2 - Gaz polyatomiques

La théorie de Chapman-Enskog suppose que les molécules réagissent suivant une loi de force centrale et que tous les chocs sont élastiques. Mais lorsqu'il s'agit de gaz polyatomiques nous devons nous rappeler que les effets d'orientation et les chocs inélastiques ne peuvent plus être négligés. Les forces qui dépendent de l'orientation introduisent deux complications. Elles entraînent d'abord un mécanisme d'échange entre énergie de translation et de rotation, en d'autres termes elles introduisent les chocs inélastiques. Ensuite, elles compliquent les trajectoires des chocs moléculaires, si bien que les intégrations numériques nécessaires pour obtenir les intégrales de collision sont très difficiles à faire.

Il est plus commode de discuter la conductivité thermique des gaz polyatomiques en fonction de la viscosité, par l'intermédiaire du facteur d' EUCKEN (Eq. 101). On sait, en effet, que la théorie de Chapman-Enskog reste valable pour la viscosité des gaz polyatomiques.

Nous avons vu que pour les gaz monoatomiques, la théorie de CHAPMAN-ENSKOG prédit que f est voisin de 2,5. Ceci est lié au fait que l'énergie de translation est une fonction de la vitesse moléculaire, les molécules qui possèdent le plus d'énergie sont les plus rapides, ont donc les plus grands libres parcours moyens et par suite apportent la plus grande contribution au transport de chaleur. Pour les gaz polyatomiques l'expérience montre que le facteur f est inférieur à 2,5. Ce facteur tend à diminuer quand la chaleur spécifique molaire augmente et a son origine presque essentiellement dans les modes d'énergie interne. EUCKEN a donc suggéré que la relation pouvait être généralisée (165), en l'écrivant sous la forme d'une somme de contributions pour les

degrés de liberté de translation et les degrés internes, et a proposé :

$$\frac{\lambda M}{\eta} = f_{\text{trans}} C_{v\text{trans}} + f_{\text{int}} C_{v\text{int}} \quad (102)$$

où $C_{v\text{trans}} = \frac{3}{2} R$ est la chaleur spécifique de translation

$C_{v\text{int}} = C_v - C_{v\text{trans}}$ est la chaleur spécifique interne.

Par analogie avec les gaz rares f_{trans} est supposé avoir la valeur 2,5; et, par un simple argument de libre parcours moyen, f_{int} est supposé avoir la valeur 1. Ceci conduit à la valeur bien connue du facteur d'EUCKEN.

$$f = \frac{\lambda M}{\eta C_v} = \left[1 + \frac{9 R}{4 C_v} \right] \quad (103)$$

La comparaison du rapport λ / η , avec les données expérimentales relatives aux hydrocarbures saturés (fig. 49), montre que si l'accord est raisonnable au voisinage de 0°C la divergence devient très importante à haute température. UBBELOHDE a montré que les molécules qui ont des états d'énergie interne excités pouvaient être regardées comme des espèces chimiques différentes et que le flux d'énergie interne pouvait être considéré comme un transport d'énergie dû à la diffusion des états excités (166). Ce concept conduit à $f_{\text{int}} = \rho D_{\text{int}} / \eta$ où ρ est la densité du gaz et D_{int} le coefficient de diffusion pour l'énergie interne

tel que

$$\frac{\lambda M}{\eta} = \frac{15 R}{4} + \left(C_v - \frac{3}{2} R \right) \frac{\rho D_{\text{int}}}{\eta} \quad (104)$$

Cette équation est connue sous le nom d'équation d'EUCKEN modifiée. Ici D_{int} est un coefficient de diffusion pour l'énergie interne, si l'on suppose que D_{int} est égal au coefficient d'auto-diffusion, alors $f_{\text{int}} \approx 1,3$. En fait f_{int} varie un peu avec la température, par exemple pour le potentiel (6-12) dans le domaine $T^* = kT/\epsilon$ compris entre 0,3 et 200 il varie de 1,26 à 1,37. Approximativement la même variation est obtenue avec les autres potentiels. Le facteur d'EUCKEN calculé à partir de

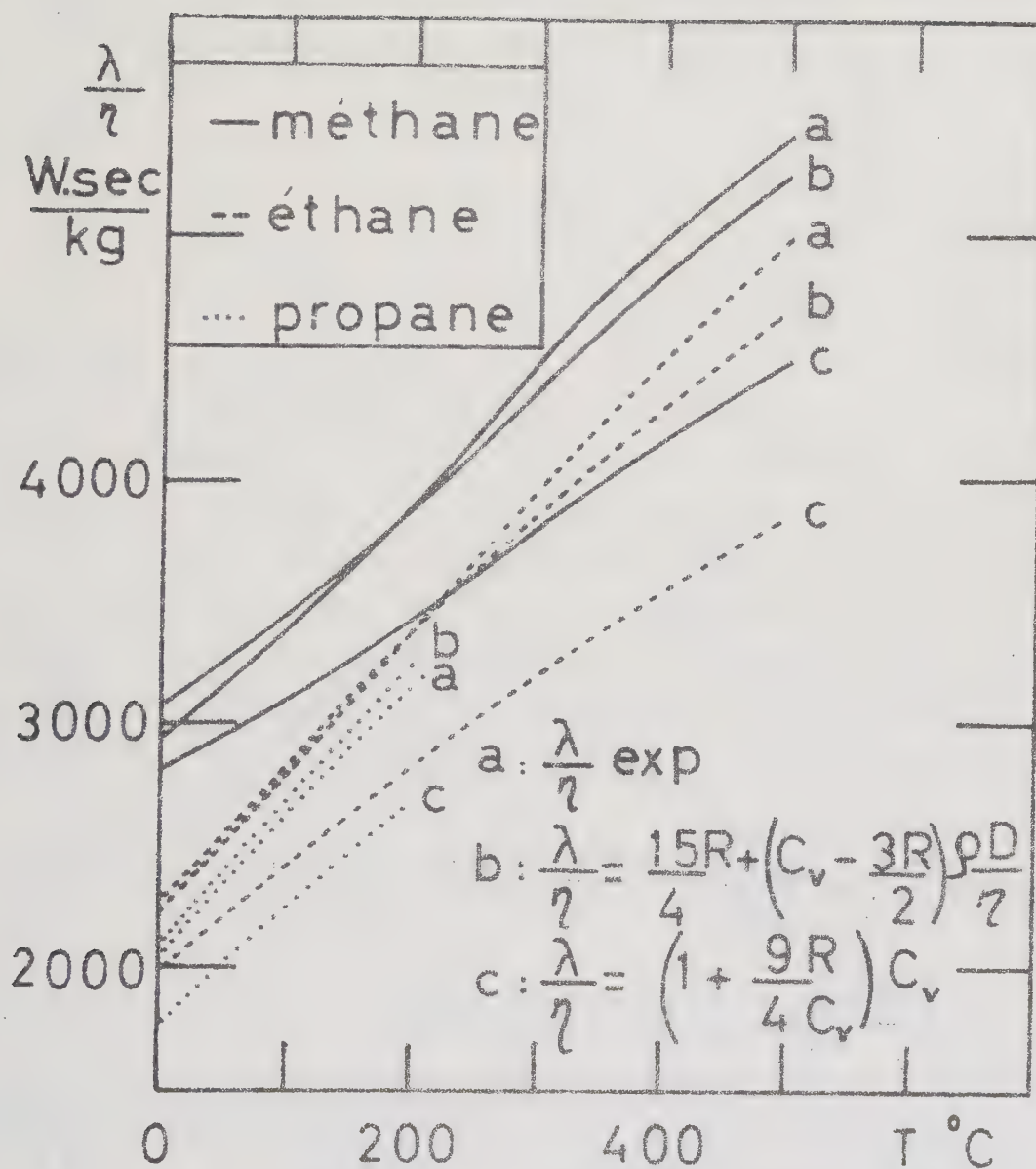


FIG. 49 : Comparaison du rapport λ/η pour les carbures saturés dilués avec les relations d'Eucken (b) et d'Eucken modifiée (c)

l'équation (104), avec $f_{int} = 1,3$, a été comparé au facteur d'EUCKEN expérimental $f = \lambda M / \eta C_v$, pour l'azote (fig. 50), l'hydrogène (fig. 51), le gaz carbonique (fig. 52), le méthane (fig. 53) et l'éthane (fig. 54). Pour cette comparaison, les données de la viscosité sont extraites des références (163) pour l'azote et le gaz carbonique, (158) pour l'hydrogène, (167) pour le méthane et (168) pour l'éthane ; les chaleurs spécifiques ont été prises dans le livre de VUKALOVICH et coll. (169). Nous constatons que l'accord est assez bon pour tous ces gaz.

Récemment, MASON et MONCHICK (170) ont développé avec succès des expressions qui relient la conductivité thermique d'un gaz polyatomique à ses autres propriétés, en partant des théories formelles de WANG CHANG - UHLENBECK (171). En incluant des termes qui tiennent compte des chocs inélastiques, MASON e.a. dérivent l'expression modifiée d'EUCKEN (équation 104) en première approximation, et en seconde approximation, une expression qui dépend des temps de relaxation des différents degrés de liberté internes. Suivant ces auteurs pour les molécules non polaires les expressions pour f_{trans} et f_{int} sont les suivantes :

$$f_{trans} = \frac{5}{2} \left\{ 1 - \left(\frac{10}{3\pi} \right) \left(1 - \frac{2}{5} \frac{\rho D_{int}}{\eta} \right) \left(\frac{C_{vint}}{R Z} \right) \right\} \quad (105)$$

$$f_{int} = \left(\frac{\rho D_{int}}{\eta} \right) \left(1 + \frac{5}{\pi Z} \left(1 - \frac{2}{5} \frac{\rho D_{int}}{\eta} \right) \right) \quad (106)$$

C_v = chaleur spécifique interne par molécule.

Dans beaucoup de cas D_{rot} et D_{vib} sont les mêmes et presque égaux au coefficient de self diffusion D , mais ils seront nettement différents si des chocs puissamment résonants se produisent comme dans les gaz polaires. Ici les valeurs qui se réfèrent aux degrés de liberté de vibration et de rotation sont représentés par les indices vib et rot ; Z est le nombre de chocs nécessaires pour l'établissement de l'équilibre

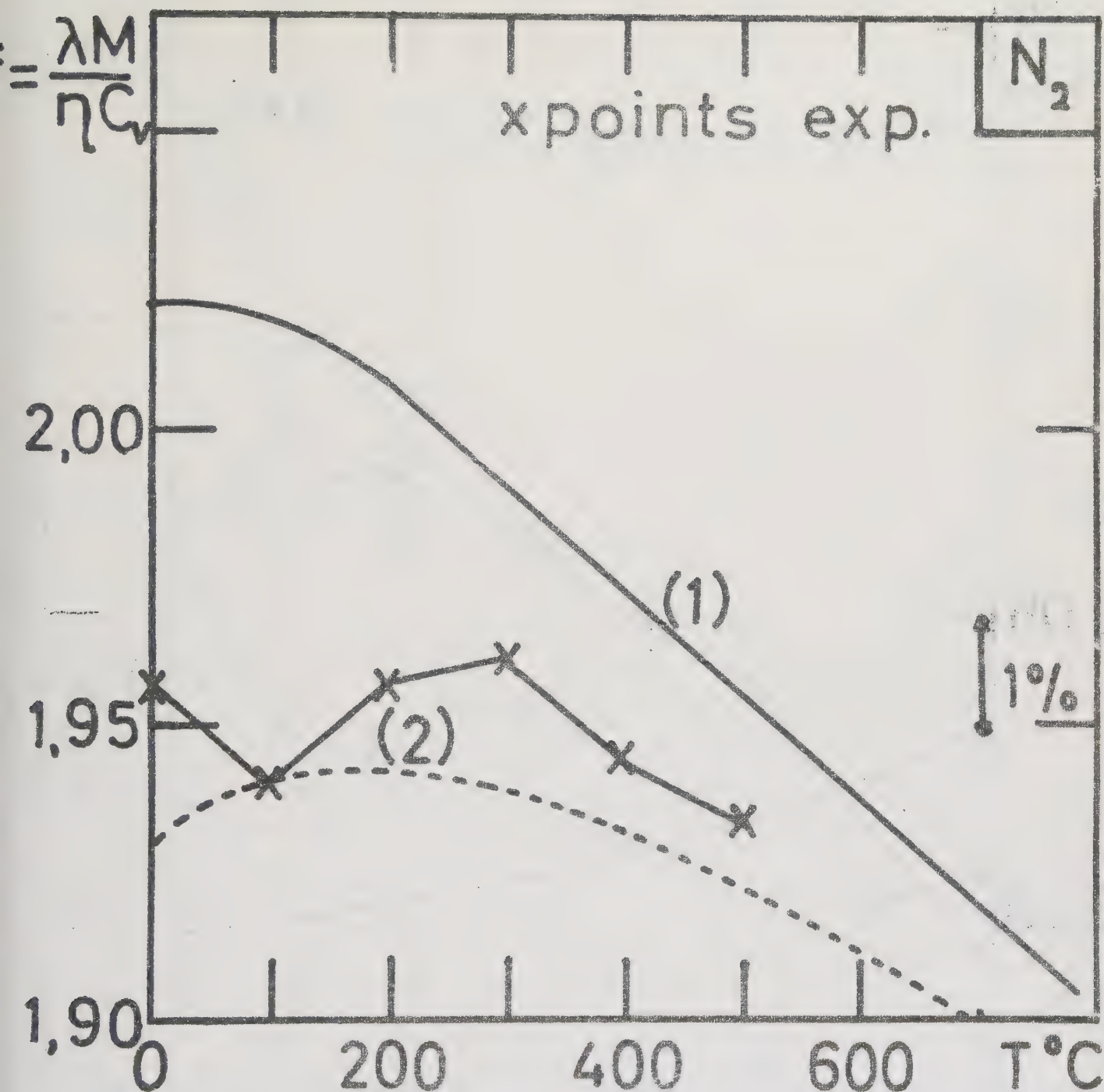


FIG. 50 : Facteur d'Eucken $f = \lambda M / \eta C_v$ pour l'azote. Les courbes (1) et (2) représentent respectivement l'équation d'Eucken modifiée (104) et celle de MASON et MONCHICK (117).

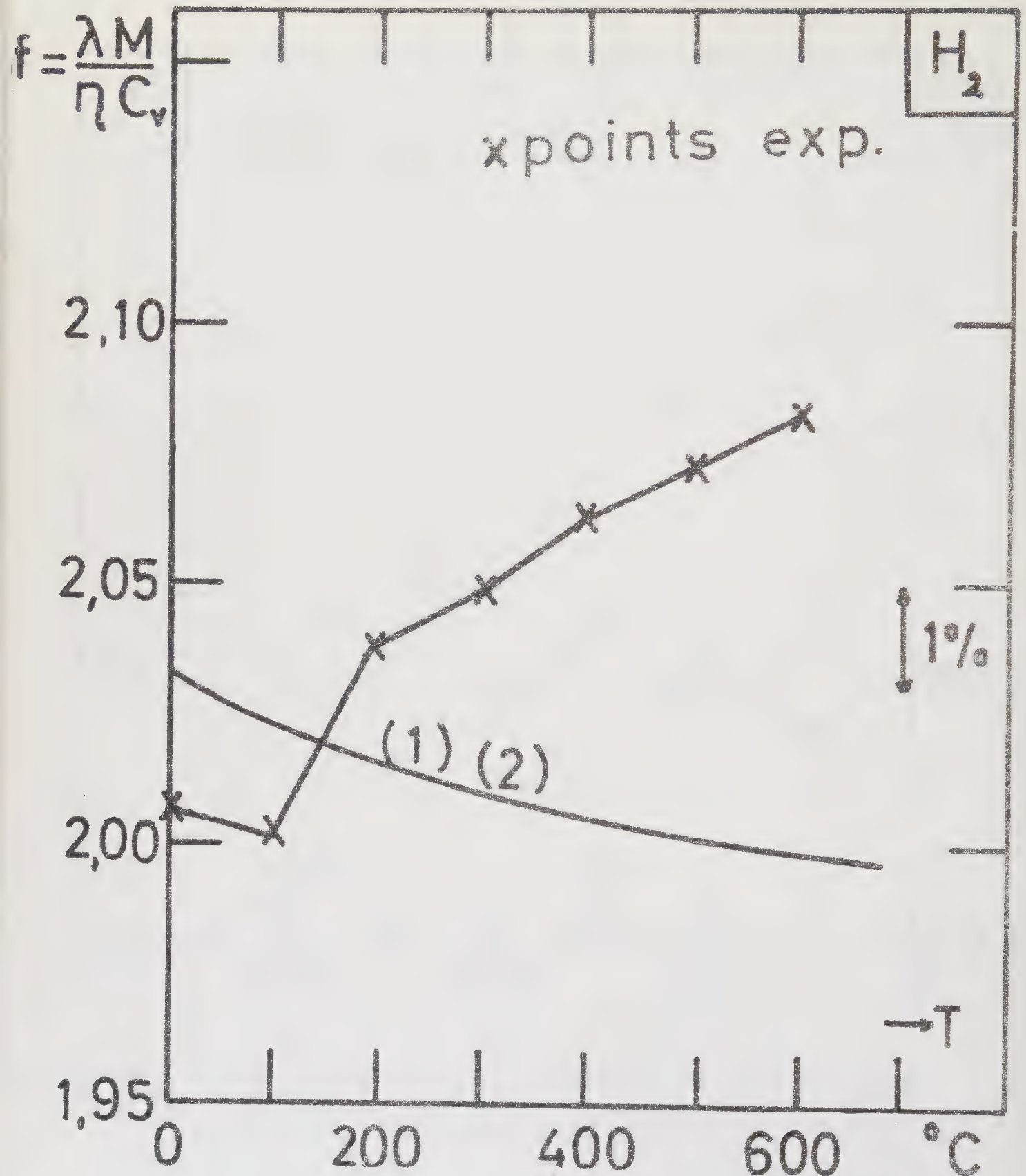


FIG. 52 : Facteur d'Eucken $f = \lambda M / \eta C_v$ pour l'hydrogène. Les courbes (1) et (2) sont confondues et représentent l'équation d'Eucken modifiée et celle de MASON et MONCHICK.

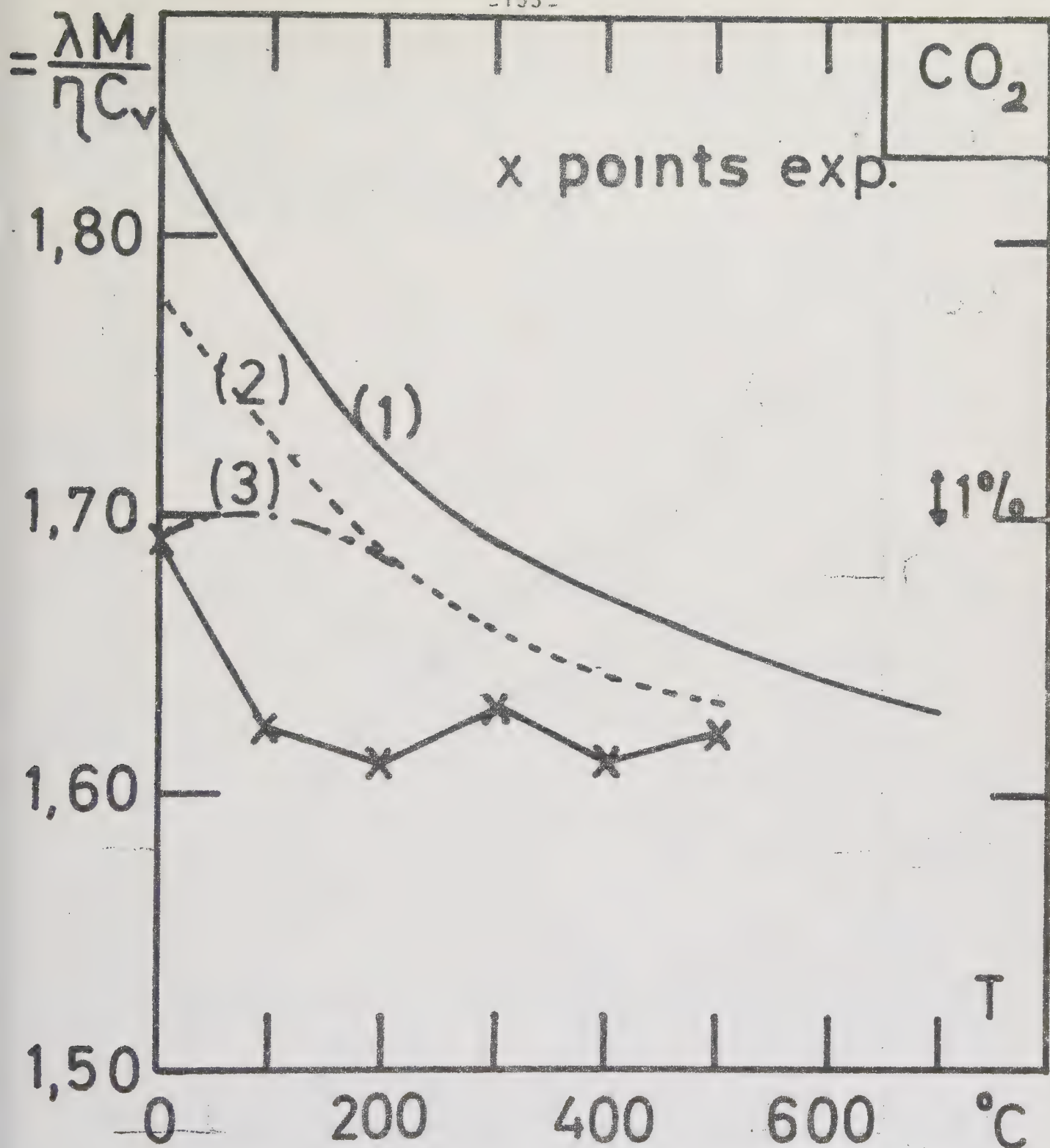


FIG. 51 : Facteur d'Eucken $f = \lambda M / \eta C_v$ pour le gaz carbonique. Les courbes (1) et (2) représentent respectivement l'équation d'Eucken modifiée (104) et celle de MASON et MONCHICK (117).

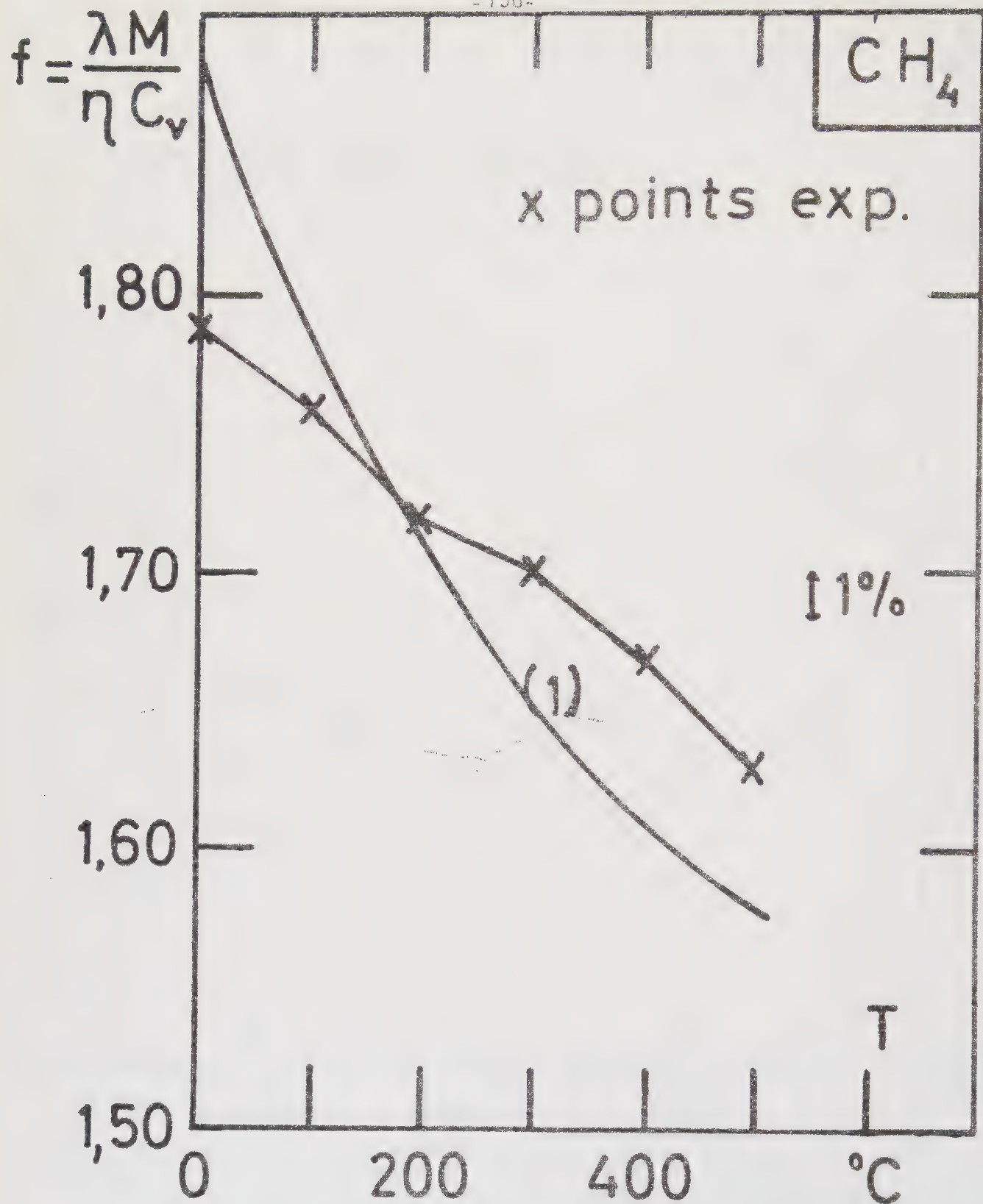


FIG. 53 : Comparaison pour le méthane dilué entre le facteur d'Eucken obtenu à partir des données expérimentales et celui calculé par l'équation d'Eucken modifiée (1).

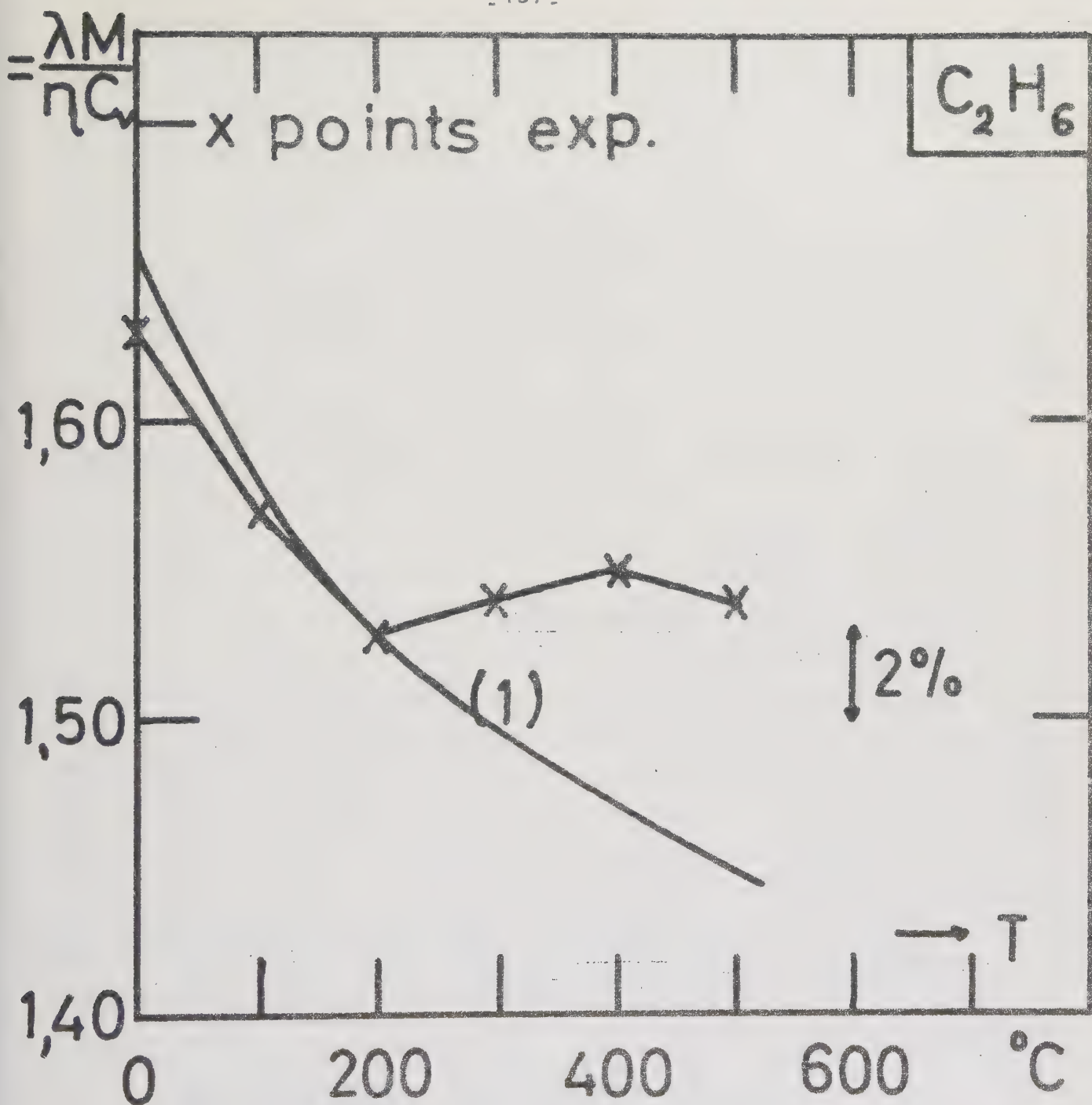


Figure 54 - Comparaison pour l'éthane dilué entre le facteur d'Eucken obtenu à partir des données expérimentales et celui calculé par l'équation d'Eucken modifiée.

entre l'énergie due aux degrés de liberté interne et l'énergie de translation. Le nombre de collisions est relié au temps de relaxation

$$Z = \frac{\tau}{\tau_{\text{coll}}} = \frac{4 P}{\pi \eta} \tau \quad (107)$$

où

$$\tau_{\text{coll}} = \pi \eta / 4 P \quad (108)$$

est le temps moyen entre les chocs

Les formules de MASON et MONCHICK (172) (173) qui sont basées sur la théorie cinétique formelle des gaz polyatomiques peuvent être écrites :

$$\frac{\lambda M}{\eta} = \frac{5}{2} C_{v\text{trans}} + \left(\frac{\rho D_{\text{int}}}{\eta} \right) C_{v\text{int}} - \frac{2 C_{v\text{int}}}{\pi Z} \frac{A^2}{B} \quad (109)$$

$$\text{où } A = \frac{5}{2} - \frac{\rho D_{\text{int}}}{\eta} \quad (110)$$

$$B = 1 + \frac{2}{\pi Z} \left(\frac{5}{3} \frac{C_{v\text{int}}}{R} + \frac{\rho D_{\text{int}}}{\eta} \right) \quad (111)$$

Cette expression générale est applicable pour un nombre quelconque de modes d'énergies internes. En particulier, si les modes d'énergies internes ne sont pas couplés, alors une chaleur spécifique séparée (C_k), un nombre de relaxation (Z_k) et un coefficient de diffusion pour l'énergie interne dans chaque mode (D_k) peuvent être définis :

$$C_{v\text{int}} = \sum_k C_k \quad (112) \quad \frac{C_{v\text{int}}}{D_{\text{int}}} = \sum_k \frac{C_k}{D_k} \quad (113) \quad \frac{C_{v\text{int}}}{Z} = \sum_k \frac{C_k}{Z_k} \quad (114)$$

Finalement :

$$\frac{\lambda M}{\eta} = \frac{15 R}{4} + \frac{\rho D_{\text{int}}}{\eta} C_{\text{int}} - \frac{\frac{2}{\pi} \left(\frac{5}{2} - \frac{\rho D_{\text{int}}}{\eta} \right)^2 \sum \frac{C_k}{Z_k}}{1 + \frac{2}{\pi} \left(\frac{5}{3 R} + \frac{\rho D_{\text{int}}}{\eta C_{v\text{int}}} \right) \sum \frac{C_k}{Z_k}} \quad (115)$$

Il est facile de voir que les deux premiers termes de l'équation (115) sont équivalents à l'expression d'EUCKEN modifiée, qui

fixe la variation supérieure de la conductivité thermique, alors que le troisième terme est important seulement pour les modes qui correspondent à un petit nombre de collisions. Pour les molécules polyatomiques rigides, dans le domaine de température de cette étude, ce sont les modes de relaxation rotationnels qui seront seulement considérés car $Z_{vib} \gg Z_{rot}$.

Dans l'expression de MASON et MONCHICK (équation 115), les difficultés d'intégration de la théorie formelle ont été tournées et ramenées à une évaluation de Z_k , D_{int} , C_k . L'expression théorique de Z est compliquée et a seulement été évaluée pour des modèles simples et non réalistes tels que les sphérocyindres, les sphères rugueuses ou chargées (174) (175). Heureusement la probabilité des chocs peut être obtenue à partir d'études acoustiques ou de mesures dans des tubes de chocs. Le coefficient de diffusion pour l'énergie interne peut être calculé seulement pour des modèles simples et non réalistes, aussi est-il habituellement supposé égal au coefficient d'autodiffusion pour les gaz non polaires.

Il semble intéressant de voir maintenant si la théorie de MASON et MONCHICK peut prédire la conductivité thermique à partir des données expérimentales de viscosité, de façon plus satisfaisante que la théorie d'EUCKEN modifiée. La comparaison sera faite avec les données expérimentales de conductivité thermique pour l'hydrogène, l'azote, le gaz carbonique. Pour ces gaz Z_{vib} étant très supérieur à Z_{rot} nous pouvons le négliger et considérer seulement la relaxation rotationnelle. L'équation 115 s'écrit alors :

$$\frac{\lambda M}{\eta} = \frac{15R}{4} + \frac{\rho D}{\eta} C_{int} + \frac{\frac{2 C_{vrot}}{\pi Z_{rot}} \left(\frac{5}{2} - \frac{\rho D}{\eta} \right)^2}{1 + \frac{2}{\pi Z_{rot}} \left(\frac{5 C_{vrot}}{3R} + \frac{\rho D}{\eta} \right)} \quad (116)$$

avec $C_{vrot} = R$ (rotateur linéaire rigide)

$$\frac{\lambda M}{\eta} = \frac{15R}{4} + \frac{\rho D}{\eta} C_{int} + \frac{\frac{2 R}{\pi Z_{rot}} \left(\frac{5}{2} - \frac{\rho D}{\eta} \right)^2}{1 + \frac{2}{\pi Z_{rot}} \left(\frac{5}{3} + \frac{\rho D}{\eta} \right)} \quad (117)$$

Le groupe sans dimension $\rho D / \eta$ a été évalué à partir des équations obtenues par CHAPMAN-ENSKOG, pour l'autodiffusion thermique et la viscosité.

$$\frac{\rho D}{\eta} = \frac{6}{5} \frac{\Omega^{(2,2)*}}{\Omega^{(1,1)*}} \quad (118)$$

Le rapport des intégrales de collision $\Omega^{(2,2)*} / \Omega^{(1,1)*}$ est une fonction qui varie légèrement avec la température et dont la valeur exacte dépend de la loi de force intermoléculaire. Pour les potentiels les plus réalistes, ce rapport est voisin de 1,1 ; ainsi pour le potentiel de STOCKMAYER, il varie entre 1,072 à 0°C à 1,097 à 700°C.

Si la relaxation vibrationnelle a fait l'objet d'études importantes (M'HIRSI (176)), il n'existe pas, à notre connaissance, de données expérimentales sur la relaxation rotationnelle en fonction de la pression ou de la température (la relaxation rotationnelle pourrait être mise en évidence à partir des mesures de dispersion du son, pour des fréquences de relaxation très élevées supérieures à 150 MHz/atm pour l'azote et à 300 MHz/atm pour le gaz carbonique). Cependant une théorie rigoureuse a été développée par PARKER (177) pour des molécules homonucléaires. D'après cet auteur la variation avec la température de Z_{rot} peut être écrite :

$$Z_{rot} = Z_{rot}^{\infty} \left[1 + \frac{\pi^{3/2}}{2} \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^{1/2} + \left(\frac{\pi^2}{4} + \pi \right) \left(\frac{\epsilon}{kT} \right) \right]^{-1} \quad (119)$$

où Z_{rot}^{∞} est la valeur limite de Z_{rot} à haute température, ϵ est l'énergie maximum d'attraction entre les molécules. La valeur de Z_{rot} peut être calculée à partir de la théorie de PARKER, seulement pour les molécules diatomiques homonucléaires, et dans d'autres cas peut être estimée, soit par analogie avec une molécule homonucléaire diatomique ou déterminée à partir d'une valeur expérimentale de Z_{rot} à une température quelconque. L'équation (119) montre que Z_{rot} est une fonction croissante de la température.

Pour l'hydrogène les effets quantiques aux températures considérées sont importants et Z_{rot} est très élevé (> 400).

Il a été établi expérimentalement (fig. 52) et théoriquement, que la présente théorie donne les mêmes résultats que la théorie d'EUCKEN modifiée, sauf peut être à très haute température ou Z_{rot} peut être moins élevé.

Pour calculer les valeurs de Z_{rot} pour l'azote et le gaz carbonique, nous avons suivi les méthodes préconisées par MASON et MONCHICK (170). L'azote est l'une des molécules diatomiques pour laquelle de nombreuses données sont disponibles. Les valeurs de Z_{rot} sont obtenues d'après l'équation de PARKER (118) pour laquelle $Z_{rot}^{\infty} = 15,7$ chocs. Le potentiel 12.6 de LENNARD-JONES a été utilisé pour calculer $\Omega^{(2,2)}/\Omega^{(1,1)}$, avec le paramètre ϵ/k qui est égal à 91,5 °K. Ceci conduit à une valeur de Z_{rot} à 280°K, de 3,5 chocs. Cette valeur est en bon accord avec la valeur 3,3 obtenue par mesure de la transpiration thermique (178). La molécule de gaz carbonique étant linéaire et symétrique, a été supposée se comporter comme une molécule diatomique homonucléaire. Par comparaison avec l'oxygène pour lequel $Z_{rot}^{\infty} = 15$, MASON et MONCHICK (170) obtiennent $Z_{rot} = 2.0$ chocs à 300°K. Cette valeur est également voisine de celle obtenue par mesure de la transpiration thermique ($Z_{rot} = 2,3$ (178)). Sur les figures 51 et 53 nous constatons que l'accord est très satisfaisant entre les points expérimentaux et calculés.

Le phénomène de transpiration thermique ou effet de pression "thermomoléculaire", a été découvert par REYNOLDS (179), et son utilisation a été proposée par MASON e.a. pour mesurer la relaxation rotationnelle (180). Ce phénomène peut être mis en évidence dans un capillaire de diamètre constant, placé dans un milieu gazeux, et dont les extrémités sont maintenues à deux températures différentes T_1 et T_2 , il se traduit alors par une différence de pression ΔP entre les extrémités du capillaire. Pour une différence de température donnée : $\Delta T = T_2 - T_1$, la variation de la différence de pression en fonction de la pression passe par un maximum $(\Delta P)_{max}$ et ce dernier est relié au facteur de translation d'EUCKEN ($f_{trans} = \lambda_{trans}/\eta C_{v,trans}$) par l'équation :

$$f_{tr} \left[1 + \frac{3 f_{tr}}{5 \pi} \left(\frac{3 \pi}{16 \delta} \right) \right]^{-2} \cdot \frac{5 d}{24} \left(\frac{16 \delta}{3 \pi} \right) \left(\frac{2 \pi m}{k T} \right)^{1/2} \frac{(\Delta P)_{max}}{\eta (1 - R_m)} \quad (120)$$

où $C_v = \frac{3}{2} \frac{k}{m}$

k = constante de Boltzmann

m = masse moléculaire

$$R_m = (T_1/T_2)^{1/2}$$

$$T = \frac{1}{2} \left(T_2 + (T_1 T_2)^{1/2} \right)$$

d = diamètre du capillaire

η = viscosité

Nous avons vu que f_{tr} était relié au nombre de relaxation de rotation Z_{rot} par l'équation (105) qui est dérivée de la relation plus générale

$$f_{tr} \left| 1 + a + b \right| = \frac{5}{2} (1 + a) + \left(\frac{\rho D}{\eta} \right) b \quad (121)$$

avec
$$a = \frac{2}{\pi} \left(\frac{C_{rot}}{C_{int}} \right) \frac{\rho D}{\eta} \frac{1}{Z_{rot}} \quad (122)$$

$$b = \frac{5}{3} a \left(\frac{C_{int}}{k} \right) \left(\frac{\eta}{\rho D} \right) \quad (123)$$

C_{int} = chaleur spécifique interne par molécule

C_{rot} = chaleur spécifique de rotation par molécule

Il est possible de s'affranchir de la géométrie du système pour calculer f_{tr} , en utilisant un gaz de référence.

Si l'on choisit l'argon pour lequel $f_{tr} = 2,5$ et si l'on pose $\delta = 3\pi/16$, on obtient :

$$f_{tr} \left[1 + \left(\frac{3f_{tr}}{5\pi} \right)^{1/2} \right] = 0,8743 \left(\frac{m}{m_{Ar}} \right)^{1/2} \left(\frac{T_{Ar} \eta_{Ar}}{T \eta} \right) \frac{(1 - R_{m_{Ar}})(\Delta P)_{Ar}}{(1 - R_m)(\Delta P)_{Ar}} \quad (124)$$

à condition que les températures des deux expériences soient sensiblement les mêmes. Une description détaillée de cette méthode de mesure a été faite récemment par MALINAUSKAS (181).

Une des principales caractéristiques des formules présentées est qu'elles sont développées sans référence au modèle moléculaire. Par suite, ces expressions seront applicables à toutes les molécules polyatomiques. Du fait des incertitudes qui règnent sur les valeurs expérimentales exactes de la conductivité thermique et de la viscosité, il est difficile de choisir entre la théorie d'EUCKEN modifiée et la théorie de MASON et MONCHICK, ou une approximation théorique proposée par SAXENA e.a. (182). Si l'on considère simplement la variation du facteur d'EUCKEN avec

la température, de l'azote et du gaz carbonique, on constate que l'accord est très satisfaisant avec la théorie de MASON et MONCHICK, à condition de choisir les données de viscosité de DI PIPPO et KESTIN. L'écart est en général inférieur à la précision des mesures de conductivité thermique. Mais l'extension de l'équation de MASON et MONCHICK à la prédiction de la conductivité thermique de molécules polyatomiques plus complexes n'est envisageable, que si des mesures précises sont développées pour l'obtention du temps de relaxation (il existe en effet des écarts assez importants entre les Z_{rot} déterminés à partir de mesures acoustiques, ou de transpiration thermique, ou de tubes de chocs) et les coefficients de diffusion pour l'énergie interne ou de rotation.

II - Le gaz modérément dense -

Les théories qui existent pour la prédiction des coefficients de transport dans les fluides denses sont si complexes, qu'il a été nécessaire de faire une série d'approximations, dans le but d'obtenir des expressions qui peuvent être évaluées numériquement. Dans beaucoup de cas ces approximations sont dictées par des commodités mathématiques plutôt que physiques.

II.1 - Théories classiques -

1) Théorie d'ENSKOG

Un développement important de la théorie générale pour le calcul des coefficients de transport d'un gaz dense composé de sphères rigides, élastiques, a été fait par ENSKOG (183). L'avantage de cette théorie est que les chocs dans cette approximation étant instantanés, on peut négliger les interactions de plus de deux molécules. Le système de sphères rigides à haute densité, se comporte en effet exactement comme un système à basse densité, excepté que les processus se produisent plus vite par suite du taux plus élevé de collisions. A faible densité le diamètre des sphères est faible par rapport à la distance moyenne de parcours

entre les clocs, aussi les sphères peuvent-elles être considérées comme des particules points. Dans les systèmes denses, le taux de collisions est plus élevé parce que la distance parcourue par deux sphères avant qu'elles n'entrent en collision diminue de façon significative par rapport au diamètre des sphères. L'augmentation du taux de collisions peut être rigoureusement calculé en observant que la densité qui est proportionnelle à la fonction de distribution radiale $g(\sigma)$ est aussi proportionnelle au transfert de moments qui, à son tour, est proportionnel au taux de collisions. Le rapport entre le taux de collisions à densité élevée et à faible densité est donc égal à $g(\sigma)$, puisque $g(\sigma) = 1$ à faible densité. La théorie d'Enskog revient à considérer des variables temps, plus courtes, dans la solution de l'équation de Boltzmann, valable à faible densité.

Cette théorie conduit pour la conductivité thermique à :

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{1}{g(\sigma)} + \frac{4}{5} \pi \sigma^3 n + 0,335 (\pi n \sigma^3)^2 g(\sigma) \quad (125)$$

avec :

λ_0 = conductivité thermique à la même température et à faible densité.

σ = diamètre de la molécule sphérique .

$g(\sigma)$ = valeur de la fonction de distribution radiale à la distance σ du centre d'une molécule individuelle.

n = nombre de molécules par cm^3 .

En posant $b = \frac{2}{3} \pi n \frac{\sigma^3}{\rho}$, ρ étant la masse spécifique, il vient :

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{1}{g(\sigma)} + \frac{6}{5} b \rho + 0,755 (b \rho)^2 g(\sigma) \quad (126)$$

et en posant $b \rho g(\sigma) = y$, il vient :

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = b \rho \left[\frac{1}{y} + 1,2 + 0,7577 y \right] \quad (127)$$

L'expression (126) comporte trois termes renfermant les contributions cinétiques et potentielles. A faible densité, seul le terme cinétique est important, comme le montre le premier terme de l'expression ci-dessus. Le dernier terme est la contribution de la partie potentielle, correspondant à un transport instantané d'énergie par choc moléculaire, à la distance σ . Le terme intermédiaire représente la contribution à la fois de la partie potentielle et cinétique. Nous voyons que, λ , et ρ étant connus, il reste à déterminer b et $g(\sigma)$.

1.1) Procédés pouvant être utilisés pour déterminer b .

a) Pour un gaz de sphères rigides, $b\rho g(\sigma)$ peut être déterminé à partir de l'équation d'état :

$$b\rho g(\sigma) = \frac{Pv}{RT} - 1 \quad (128)$$

où R est la constante des gaz parfaits.

La pression externe P peut s'écrire sous la forme :

$$P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T \quad (129)$$

où $T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$ est appelé la pression thermique et $\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T$ la pression interne. Pour un gaz de sphères rigides $\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = 0$, et la pression externe est égale à la pression thermique. En supposant la même chose pour un gaz réel.

$$b\rho g(\sigma) = \frac{1}{R\rho} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - 1 \quad (130)$$

$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$ peut être calculé à partir des isothermes de compressibilité ou à partir de l'équation d'état, telle celle de BENEDICT-WERNER et RUBBIN pour les hydrocarbures saturés (147).

Suivant la méthode d'analyse de MICHELS (2), l'extrapolation à $\rho = 0$ ou $g(\sigma) = 1$, de l'expression :

$$\frac{b\rho g(\sigma)}{\rho} = b g(\sigma) \quad (131)$$

donne la valeur de b à la température T .

Ce procédé a été utilisé pour calculer b et $b \rho g(\sigma)$, (eq. 130) pour le méthane. Les valeurs trouvées pour b sont :

$$\text{à } T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad b = 3,93 \quad 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$$

$$T = 147 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad b = 3,11 \quad 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$$

$$T = 302 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad b = 2,84 \quad 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$$

Les valeurs calculées de la conductivité thermique ont été comparées aux valeurs expérimentales (fig. 55), nous voyons que l'accord est peu satisfaisant.

b) Une seconde méthode a été proposée par Enskog pour calculer b . L'expression (127) peut s'écrire :

$$\frac{\lambda}{\rho} = \lambda_0 b \left(\frac{1}{y} + 1,2 + 0,755y \right) \quad (132)$$

Lorsque ρ varie, à température constante $\frac{\lambda}{\rho}$ passe par un minimum correspondant à :

$$- \frac{1}{y^2} + 0,755 = 0 \quad (133)$$

soit : $y = 1,151$

Portant cette valeur de y dans (132) nous obtenons :

$$\left(\frac{\lambda}{\rho} \right)_{\min} = 2,938 \lambda_0 b \quad (134)$$

Eliminant $\lambda_0 b$ entre (132) et (134), nous avons finalement :

$$\frac{\lambda}{\rho} = \frac{1}{2,938} \left(\frac{\lambda}{\rho} \right)_{\min} \left(\frac{1}{y} + \frac{6}{5} + 0,755y \right) \quad (135)$$

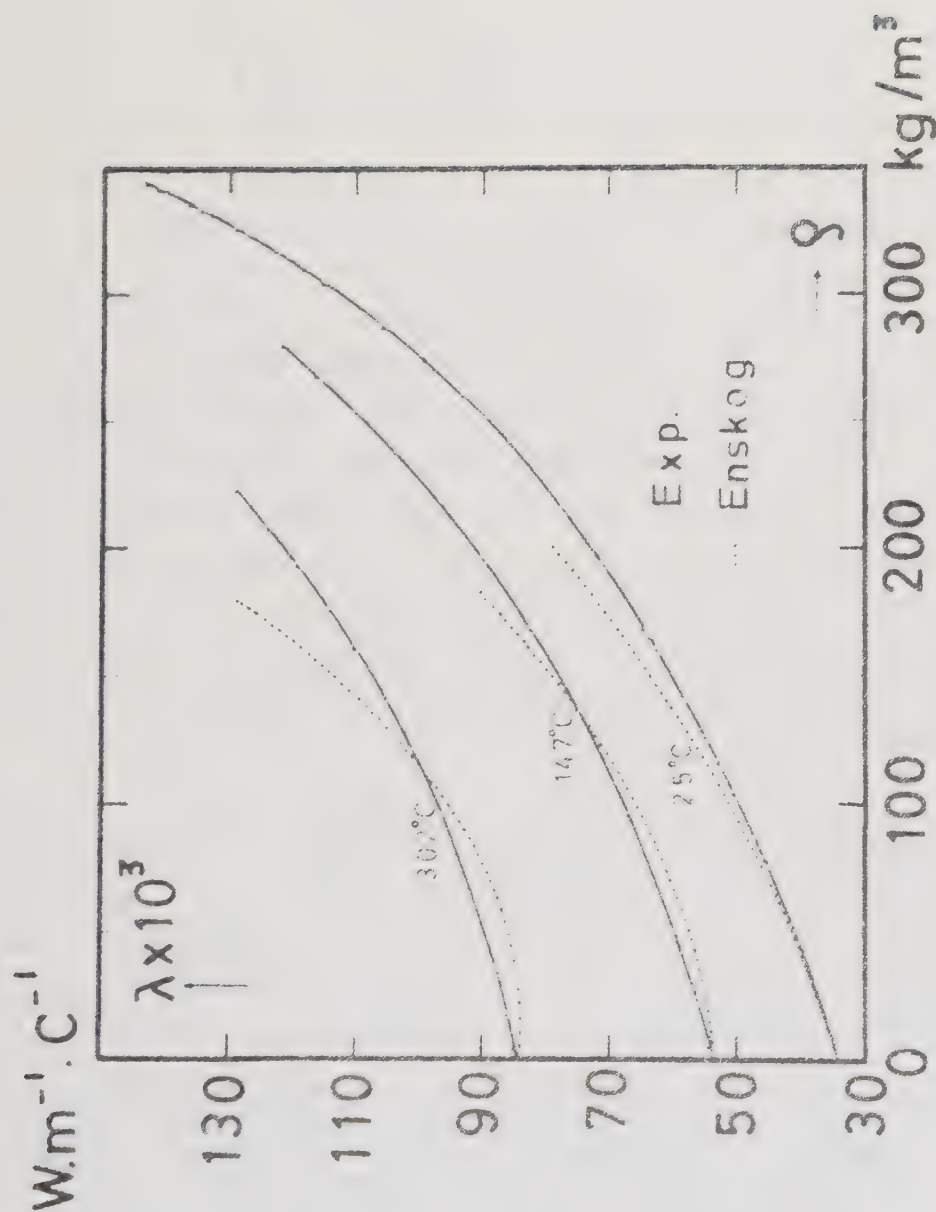


FIG. 55 : Conductivité thermique du méthane comparée à la théorie d'Enskog
 ($b = 3,93 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ à 25°C, $b = 3,11 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ à 147°C,
 $b = 2,84 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ à 302°C).

c) Le coefficient b peut aussi être calculé à partir de l'équation d'état de VAN DER WAALS :

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right) (v - b') = NkT \quad (136)$$

dans laquelle les constantes a et b' tiennent compte respectivement des forces attractives, et des forces répulsives intenses entre molécules. La description de VAN DER WAALS d'un fluide, revient à considérer les particules comme ayant un potentiel de sphère rigide, plus une force attractive à longue distance. Dans un système réel le potentiel a une partie répulsive intense ; en outre pour des densités supérieures à la densité critique, la portée de la force attractive est grande par rapport à l'espace entre particules ; et, pour des températures supérieures à celle qui correspond à la profondeur du puits (grossièrement la température critique), l'énergie potentielle attractive peut être considérée comme faible par rapport à l'énergie cinétique. Par suite, pour des densités et des températures plus grandes que les valeurs critiques, les systèmes réels obéissent approximativement à l'équation de VAN DER WAALS (184). L'équation de VAN DER WAALS peut être considérée comme le développement linéaire en inverse de puissance de la température.

$$\frac{Pv}{NkT} = \frac{v}{v - b'} - \frac{a_1}{NkTv} + \frac{a_2(v)}{T^2} \dots \quad (137)$$

L'extrapolation à $T = 0$ de la tangente $Z = -\frac{a_1}{NkTv}$, définit le premier terme $\frac{v}{v - b'}$, d'où l'on déduit le covolume b' .

En fait, le covolume est connu avec peu de précision, de cette façon, et, on améliore les résultats si on remplace $\frac{v}{v - b'}$, par l'équation d'état des sphères rigides $\left(\frac{Pv}{NkT}\right)_{sr}$ qui dépend à son tour du covolume.

d) Notons que b peut être obtenu également, à partir de la variation du second coefficient du viriel en fonction de T , $b = \frac{1}{R} \frac{dB}{dT}$ (ref.2), ou encore à partir du diamètre moléculaire, déduit des valeurs expérimentales de η_0 ou λ_0 . (Eq. 91, 99)

1.2) Comparaison avec la théorie d'ENSKOG.

Une comparaison avec la théorie d'Enskog a été faite pour le méthane à 25 °C, pour trois valeurs de b calculées par les méthodes précédentes.

$$b_1 = 3,93 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \quad \text{calculé à partir des données p-v-t}$$

$$b_2 = 3,51 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \quad \text{calculé à partir du minimum de } \frac{\lambda}{\rho}$$

en fonction de ρ .

$$b_3 = 3,32 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \quad \text{calculé à partir de l'équation de VAN DER WAALS.}$$

La valeur de $g(\sigma)$ a été calculée par l'équation du viriel des sphères rigides dont le cinquième et le sixième coefficients ont été déterminés récemment par la méthode de Monte Carlo, par REE et HOOVER (185)

$$g(\sigma) = 1 + 0,6250 b\rho + 0,28695 (b\rho)^2 + 0,115 (b\rho)^3 + 0,1103 (b\rho)^4 + 0,0386 (b\rho)^5 + 0,0127 (b\rho)^6 + 0,004 (b\rho)^7 \quad (138)$$

La figure 56 montre que l'accord est meilleur à faible densité avec b calculé à partir des données p-v-t, et à haute densité avec b obtenu à partir de la théorie de VAN DER WAALS. Ceci est en faveur des hypothèses de DYMOND et ALDER (184), qui ont recommandé l'emploi de cette dernière méthode pour calculer l'effet de la densité sur la conductivité thermique, au-delà des pression et température critiques. L'écart entre les valeurs calculées et expérimentales reste cependant important, même dans les domaines susceptibles de fournir les meilleures approximations ; mais, étant donné que la théorie d'Enskog néglige entièrement la corrélation entre les chocs successifs de sphères rigides, il ne fallait pas s'attendre à un bon accord avec l'expérience.

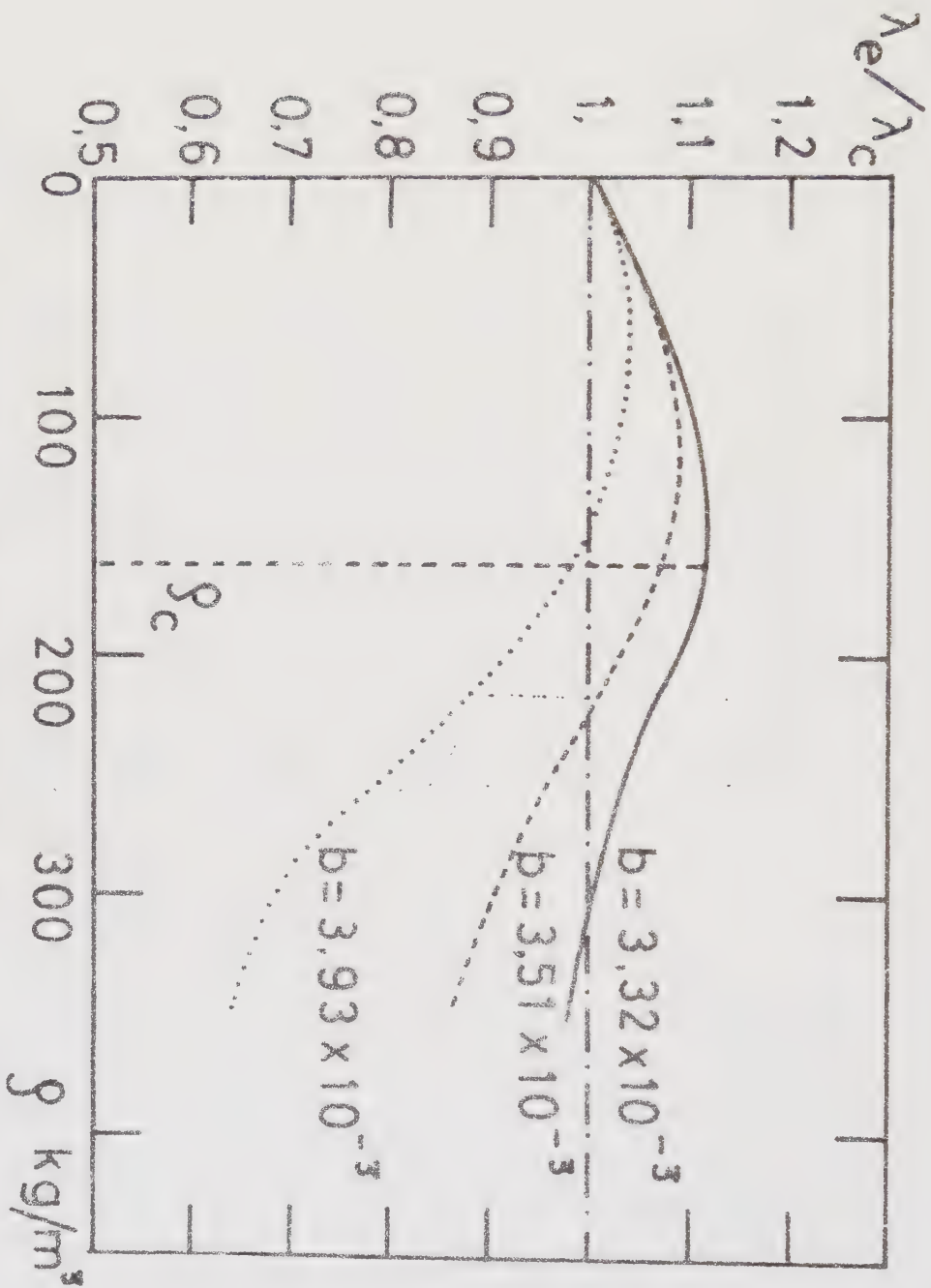


FIG. 56 : Rapport entre nos données de conductivité thermique du méthane (λ_e) et les valeurs calculées par la théorie d'Enskog (λ_c) par trois méthodes différentes.

2) La théorie de RICE, KIRKWOOD, ROSS et ZWANZIG.

Une théorie de transport dans un fluide dense a été développée par RICE, KIRKWOOD, ROSS et ZWANZIG (186), à partir de la mécanique statistique classique, en utilisant une fonction de transformation espace des phases, définie comme la probabilité conditionnelle de trouver le système à N particules, à un instant donné et dans une position donnée, dans l'espace des phases, en fonction de la position connue à cet instant donné. La fonction de transformation a la forme d'un produit des fonctions - δ de Dirac. Une équation de Boltzmann modifiée qui décrit le taux de changement de la fonction de distribution dans l'espace - μ , est dérivée de l'équation de Liouville. L'équation de Boltzmann qui en résulte, diffère de la fonction dérivée par Enskog, par le fait que la position pour laquelle les fonctions de distribution paires sont évaluées est la même, avant et après un choc, tandis qu'elle est différente pour l'équation d'Enskog. A partir de l'équation qui résulte de l'équation de Boltzmann modifiée, un vecteur flux de chaleur est évalué et l'expression de la conductivité thermique qui en résulte est la suivante :

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = b\rho \left[\frac{1}{b\rho g(\sigma)} + \frac{7}{5} + \frac{12}{25} b\rho g(\sigma) \right] \quad (139)$$

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = b\rho \left[\frac{1}{y} + \frac{7}{5} + \frac{12}{25} y \right] \quad (140)$$

Cette équation donne approximativement les mêmes résultats que l'équation d'Enskog (voir fig. 57).

D'autres expressions de la conductivité thermique ont également été dérivées par SNIDER et CURTISS (187) et LONGUET-HIGGINS et POPLÉ (188).

Une comparaison a été faite pour l'argon et l'hélium, entre les valeurs théoriques obtenues à la fois à partir de l'équation

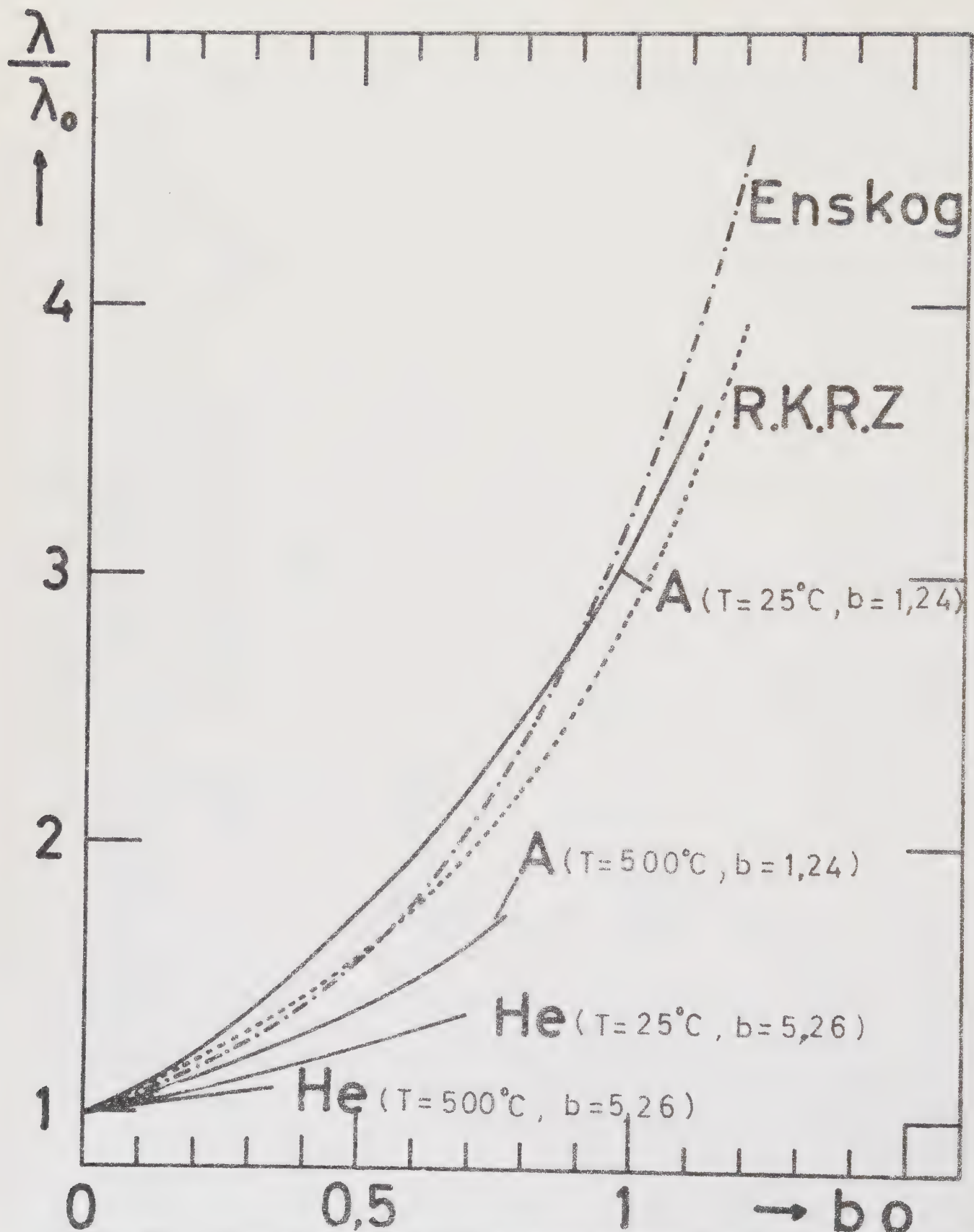


FIG. 57 : Comparaison des données expérimentales des conductivités thermiques de l'argon et de l'hélium à 25°C et 500°C avec celles calculées par les théories d'Enskog et de Rice e.a. (les valeurs de b sont extraites de la référence (152) page 1110).

d'Enskog et l'équation de R. K. R. Z. et les valeurs expérimentales. La figure 57 montre qu'il y a seulement accord à 25 °C pour l'argon ($b = 1,12 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$). Tous ces développements théoriques sont basés sur l'hypothèse d'un covolume b indépendant de la température, ils sont donc en défaut à haute température. Si l'on suppose b variable en fonction de la température, il est possible d'obtenir un meilleur accord théorique à 500 °C (fig. 58). Dans tous les cas précédemment évoqués, il y a désaccord pour l'hélium. Pour obtenir un bon accord entre valeurs expérimentales et théoriques, il est donc nécessaire d'admettre que b est à la fois fonction de la température (fig. 58) et de la pression (fig. 56) ; ce fait enlève toute possibilité de prédire la conductivité thermique des gaz réels à partir de ces théories.

II.2 - Développement du viriel du coefficient de conductivité thermique

Dans le cas des gaz denses, la mécanique statistique a essayé de tenir compte des chocs binaires, ternaires, quaternaires. Cette recherche a été amorcée par BOGOLIUBOV (20). Il est bien connu que l'équation d'état d'un gaz peut être représentée par l'expansion du viriel :

$$\frac{PV}{RT} = 1 + B\rho + C\rho^2 + \dots \quad (141)$$

Dans cette série, le second terme B résulte de l'interaction entre paires de molécules, le troisième C de l'interaction entre groupes de trois molécules. Jusqu'à présent, on pensait généralement que la conductivité thermique pouvait s'exprimer en une série de puissances de la densité, comme les propriétés thermodynamiques :

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_1\rho + \lambda_2\rho^2 \quad (142)$$

Cependant, l'examen des intégrales des chocs quadruples qui déterminent les coefficients λ_2 , montre qu'elles deviennent infinies quand la densité tend vers zéro. Ces coefficients divergents ont été prédits en estimant la probabilité liée aux pos-

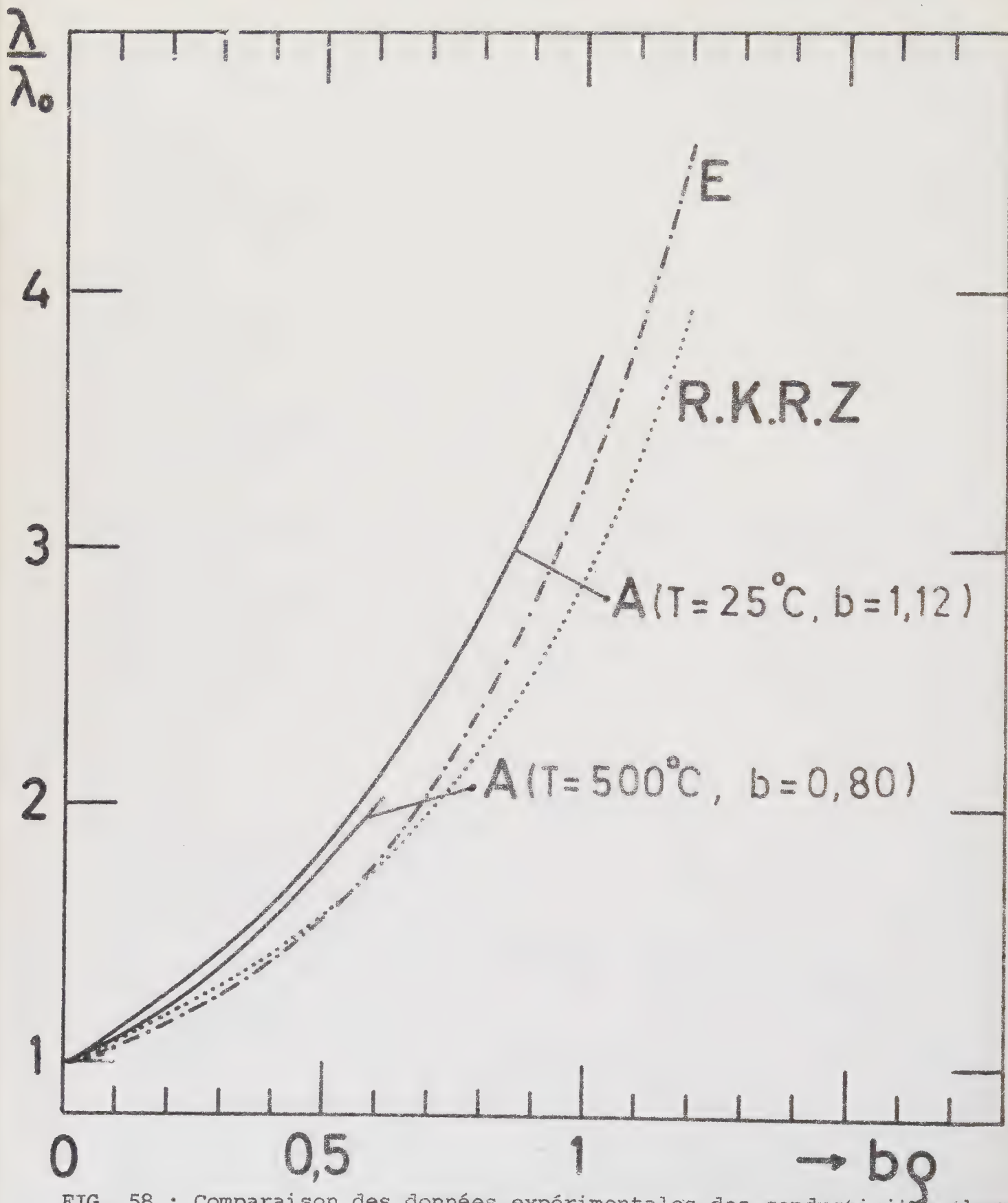


FIG. 58 : Comparaison des données expérimentales des conductivités thermiques de l'argon avec les données calculées par les théories d'Enskog et de Rice e.a. (Les valeurs de b sont déterminées à partir des PVT (116)).

sibilités de choc (23) (189) . Ceci a été confirmé par l'évaluation explicite des termes correspondants pour les coefficients de transport, d'un gaz de disques rigides, à deux dimensions, (pour un gaz à deux dimensions la divergence se produit sur le terme λ_1) (190) (24) (191). On trouve que le terme dominant dans λ_2 est proportionnel au logarithme du libre parcours moyen des molécules. Comme à faible densité, le libre parcours moyen est inversement proportionnel à la densité, il a été suggéré que λ_2 soit remplacé par :

$$\lambda'_2 \text{Log } \rho + \lambda_3$$

et par suite :

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_1 \rho + \lambda'_2 \rho^2 \text{Log } \rho + \lambda_3 \rho^2 \quad (143)$$

Dans le but de tenter une détermination des coefficients λ_0 , λ_1 , etc, nous avons utilisé les données relatives à l'argon à 25°C, analysées à l'aide du processus suivant :

Nous supposons que la théorie prédit un développement en densité avec des coefficients finis :

$$\lambda(T, \rho) = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda_n(T) \cdot F_n(\rho) \quad (144)$$

Dans un intervalle de densités donné, nous considérons un nombre fini de termes, imposé par les résultats expérimentaux.

1) Processus de calcul

a) Nous supposons que $F_n(\rho)$ est une série de puissances de la densité.

Nous considérons d'abord l'équation linéaire à 25°C

$$\lambda(25^\circ\text{C}, \rho) = \lambda_0 + \lambda_1 \rho \quad (145)$$

Les coefficients λ_0 et λ_1 sont calculés par la méthode des moindres carrés, en prenant les deux premières données, puis en ajoutant une donnée supplémentaire, jusqu'à ce que l'ensemble des résultats expérimentaux soit épuisé (Les données sont choisies dans l'ordre des densités croissantes). Ensuite, nous déterminons de la même façon les coefficients λ_0 , λ_1 , λ_2 , de l'équation quadratique (Eq. 142), puis le procédé est répété pour un polynôme cubique.

b) Nous supposons alors que l'équation contient les trois premiers termes du développement en densité prédit théoriquement (Eq. 143) et nous déterminons λ_0 , λ_1 , λ'_2 .

Les résultats de ces essais sont représentés pour le premier, second et troisième coefficients du viriel, respectivement sur les graphiques 59, 60, 61.

2) Processus d'analyse

a) Un développement en densité suivant un isotherme correspond à un développement du viriel, s'il conduit à des coefficients du viriel qui ne dépendent pas de l'intervalle de densité considéré pour leurs déterminations.

b) En outre, nous supposons que l'erreur sur les coefficients calculés est évidemment inférieure à l'erreur sur les données expérimentales. Cette deuxième exigence définit un intervalle de variation possible pour les coefficients λ_0 , λ_1 , λ_2 . Ainsi à 25°C, si nous supposons la marge d'erreur sur λ de 2 %, les coefficients λ_0 et λ_1 peuvent varier dans les conditions suivantes :

$$17,05 \cdot 10^{-3} < \lambda_0 < 17,75 \cdot 10^{-3} \quad (146)$$

$$2,50 \cdot 10^{-5} < \lambda_1 < 2,70 \cdot 10^{-5} \quad (147)$$

(L'erreur sur λ_1 est déterminée à partir de :

$$\frac{\Delta \lambda_1}{\lambda_1} = \frac{\Delta(\lambda - \lambda_0)}{\lambda - \lambda_0} + \frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\Delta \lambda + \Delta \lambda_0}{\lambda - \lambda_0} \approx \frac{4}{100}$$

et avec λ_1 moyen = 2,60)

3) Conclusions

L'examen des figures 59, 60, 61 montre que seule l'équation correspondant aux trois premiers termes du développement théorique (Eq. 143) satisfait aux conditions ci-dessus. Nous concluons donc que les prédictions théoriques de l'équation 143 sont compatibles avec les données expérimentales, et, compte tenu des marges d'erreurs, nous pouvons même dire que les résultats expérimentaux sont légèrement en faveur de la théorie qui est à la base de cette équation. Le terme suivant $\lambda_3 \rho^2$ du développement théorique n'est pas nul, car il apparaît si nous changeons par exemple de système d'unités, mais d'après la théorie, il serait très inférieur au terme $\lambda'_2 \rho^2 \log \rho$. La méthode

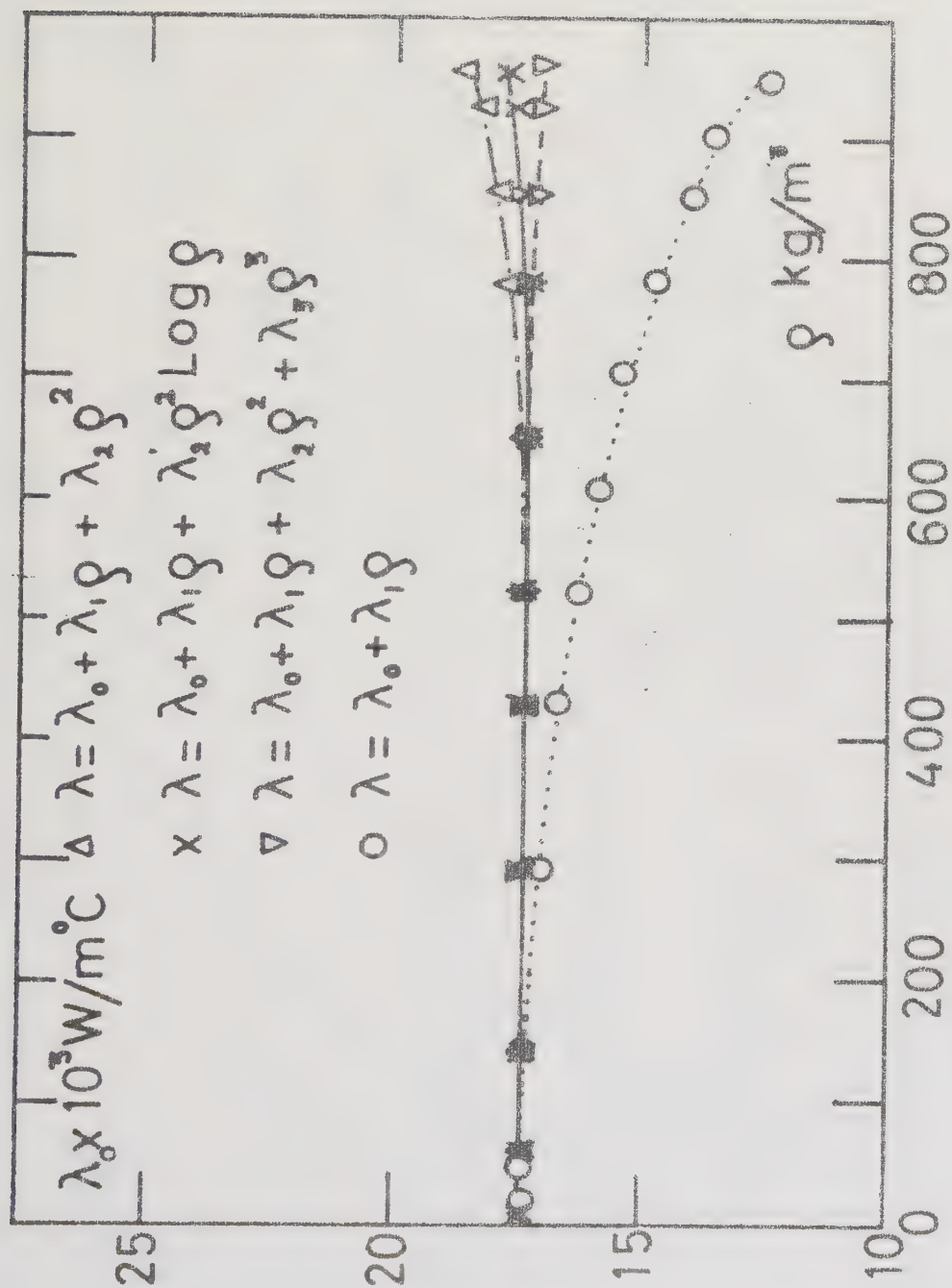


FIG. 59 : Variation du premier coefficient du viriel de la conductivité thermique de l'argon : λ_0 , en fonction de la densité, à 25°C.

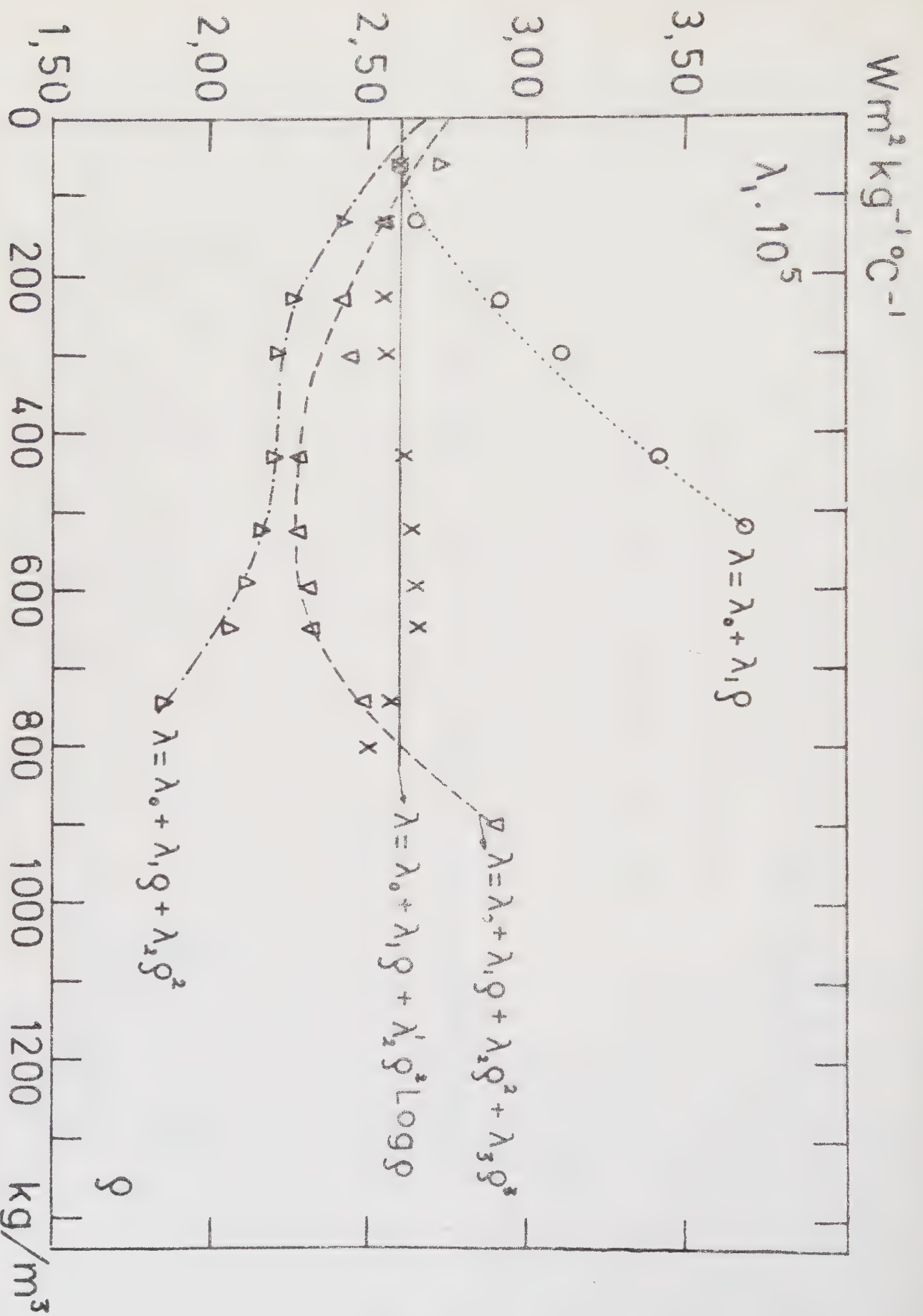


fig. 60 : Variation du deuxième coefficient du viriel de la conductivité thermique de l'argon : λ_1 , en fonction de la densité, à 25°C.

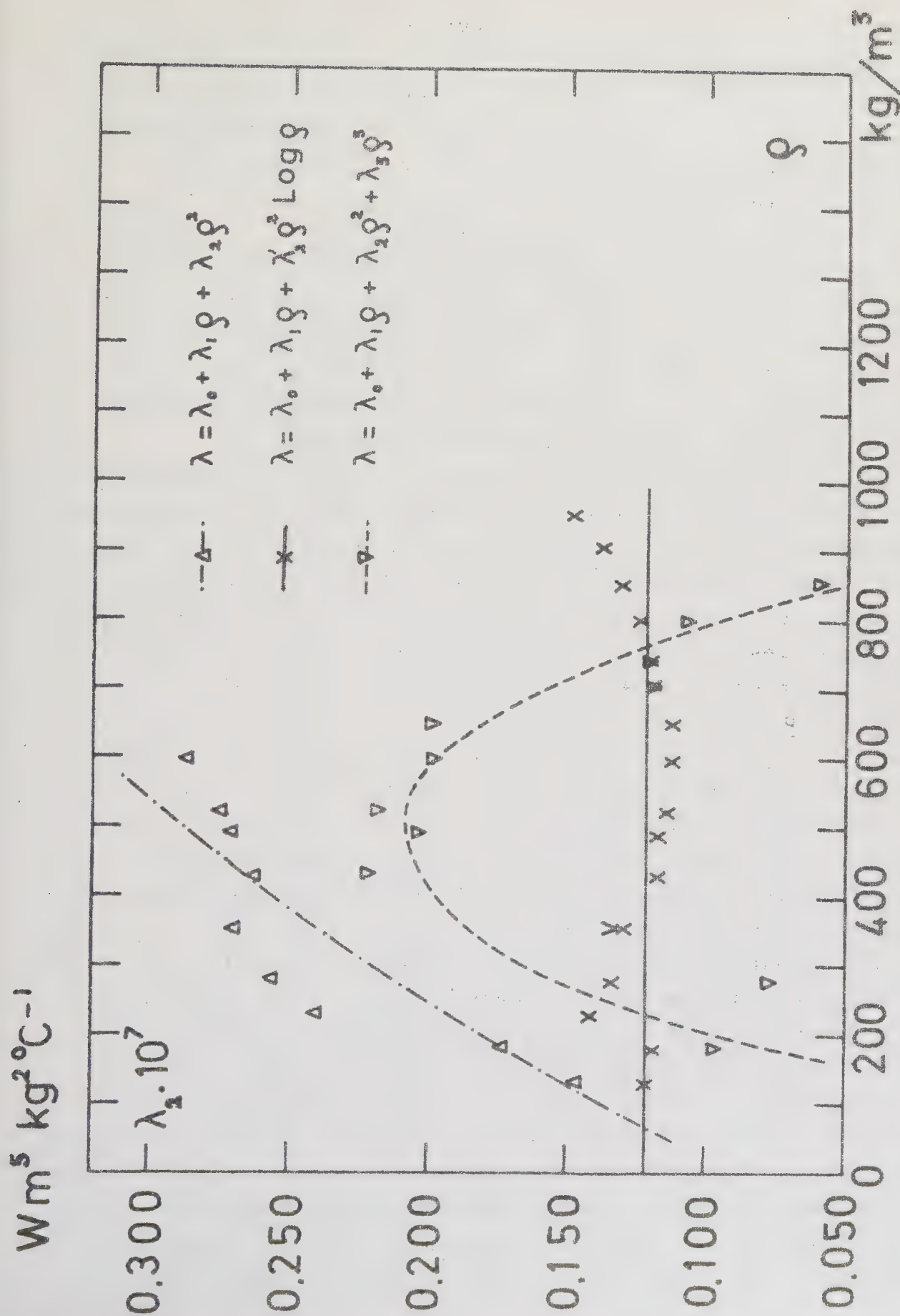


FIG. 61 : Variation du troisième coefficient du viriel de la conductivité thermique de l'argon : λ_2 ou λ_2' en fonction de la densité à 25°C.

précédente ne peut être utilisée pour le déterminer car il est noyé dans les marges d'erreurs qui deviennent très importantes à haute densité. L'écart en pour cent entre les données expérimentales (λ_e) et les données calculées par l'équation (143) est représenté sur la figure 62. L'accord est très satisfaisant jusqu'à la densité de 700 kg/m³.

A notre connaissance aucune étude théorique n'a été entreprise sur la forme des termes d'ordre supérieur. Les différents essais que nous avons faits nous ont montré que si nous faisons abstraction du terme en ρ^2 , l'équation obtenue en ajoutant un terme de la forme $\rho^3 \log \rho$ à l'équation (143), est la plus apte à corréler de façon conforme les conductivités thermiques correspondant aux densités supérieures à 700 kg/m³.

4) Une analyse récente de HANLEY, Mc CARTY et SENGERS (192) suggère également que l'équation (143), peut donner une meilleure représentation des données expérimentales que l'équation (142). Leur procédé d'analyse appliqué à la conductivité thermique du néon est un peu différent du nôtre. Ces auteurs commencent par représenter les six ou huit premières données dans l'intervalle de densité inférieur à 40 Amagat par l'équation linéaire :

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_1 \rho \quad (148) , \text{ en utilisant la méthode des moindres carrés.}$$

Puis ils considèrent les points expérimentaux suivants jusqu'à 120 Amagat et observent que les coefficients λ_0 et λ_1 , et l'écart moyen ne changent pas de façon significative. Ils concluent que l'équation linéaire est compatible avec les données expérimentales. Au dessus de 120 Amagat, l'écart moyen augmente et un terme quadratique est ajouté $\lambda = \lambda_0 + \lambda_1 \rho + \lambda_2 \rho^2 \quad (149)$

Les coefficients $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2$, déterminés par la méthode des moindres carrés jusqu'à 440 Amagat, ne changent pas de façon significative, mais le terme λ_1 est de 8 à 17 % inférieur à celui obtenu dans le domaine linéaire. Ceci montre que l'équation (149) n'est pas compatible avec les données expérimentales. Les auteurs arrivent à la même conclusion avec l'équation cubique. Finalement, HANLEY, Mc CARTY et SENGERS représentent les données par l'équation (143), jusqu'à 720 Amagat, sans changement significatif des coefficients et de l'écart moyen. Par contraste avec les équations polynomiales λ_1 a la même valeur que celle obtenue avec

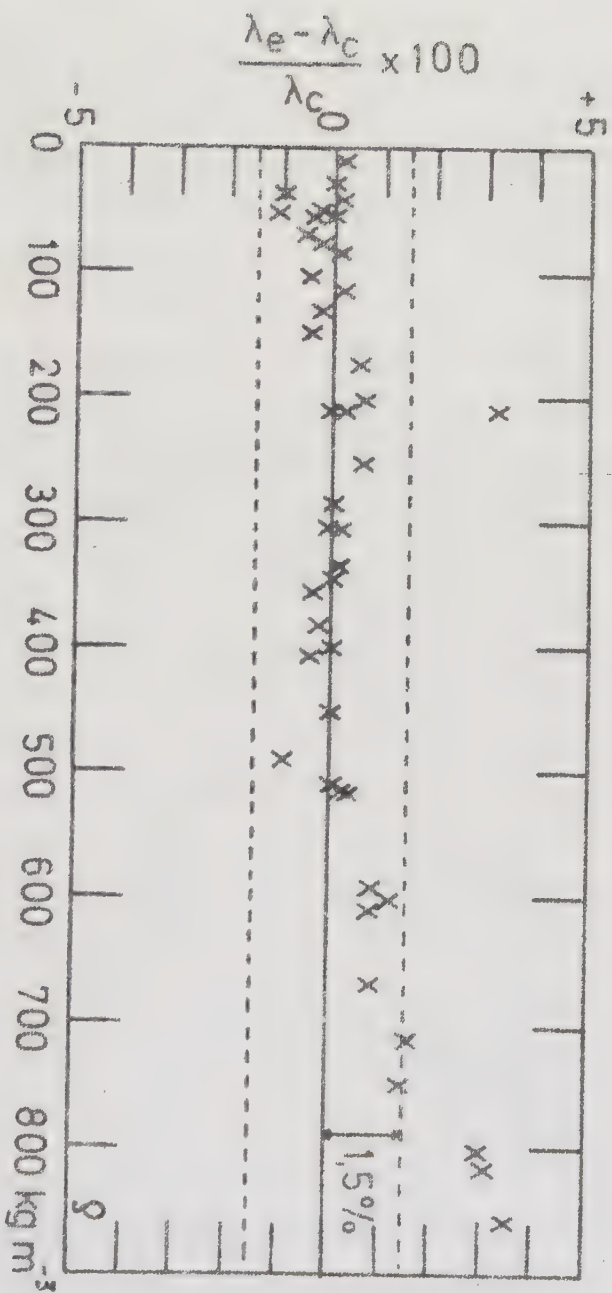


FIG. 62 : Représentation de la conductivité thermique de l'argon à 25°C, en fonction de la densité par l'équation :

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_1 \rho + \lambda'_2 \rho^2 \text{ Log } \rho$$

avec $\lambda_0 = 17,4.10^{-3}$; $\lambda_1 = 2,60.10^{-5}$; $\lambda'_2 = 0,1164.10^{-7}$

l'équation linéaire. L'équation (143) est donc compatible avec les données expérimentales.

Après avoir montré qu'avec l'expression logarithmique, on peut reproduire la conductivité thermique dans un grand domaine de densité avec des coefficients constants, il nous reste à voir si les coefficients déterminés expérimentalement se rapprochent des valeurs prévues par la théorie.

5) Calcul théorique du premier coefficient du viriel

Etant donné que les coefficients du viriel sont indépendants de la densité et qu'à faible densité on peut arrêter le développement au premier coefficient λ_0 , ce coefficient peut être calculé par la théorie de Chapman-Enskog qui a été exposée dans le chapitre précédent sur les gaz dilués.

6) Calcul théorique du second coefficient du viriel

La prédiction théorique du second coefficient du viriel nécessite l'évaluation d'intégrales de chocs triples (ref 22). Jusqu'ici ces intégrales ont seulement été évaluées pour un gaz de sphères rigides. En raison de la difficulté que présente l'évaluation de ces intégrales dans le cas de potentiels plus complexes un certain nombre de tentatives de caractère plus approché ont été faites pour évaluer ce coefficient. La première approximation est celle d'Enskog déjà mentionnée. En effet comme SENGERS l'a montré, le second terme de la formule d'Enskog tient compte des collisions triples comme conséquence des dimensions finies des particules; un effet d'empêchement mutuel étant équivalent aux collisions triples (132). HOFFMAN et CURTISS ont généralisé l'approche d'ENSKOG pour tenir compte des attractions, et ont évalué le second coefficient pour un potentiel de Lennard-Jones (193)(194) Ce potentiel conduit à des trajectoires de deux particules à la fois liées et non liées; leurs calculs tiennent compte seulement des états non-liés, aussi leurs résultats ne seront-ils significatifs qu'à haute température où les états liés sont peu importants.

Il semble au contraire qu'à des températures moindres ou à des pressions plus élevées, il faille tenir compte de la formation de dimères. Les implications de cette association moléculaire ont été décrites par HIRSCHFELDER en 1957 (195) et

et STOGRYN et HIRSCHFELDER ont développé les calculs pour la conductivité thermique. Ils considèrent les états dimérisés métastables et les dimères stables ou liés. Utilisant un développement en pression pour la conductivité thermique, ils déterminent le coefficient $B_\lambda = [\lambda^{-1}(\partial\lambda/\partial P)]_{T,0}$ de ce développement.

Récemment KIM, FLYNN et ROSS (197) ont effectué une analyse semblable. Ces auteurs considèrent les quasidimères, c'est-à-dire des paires d'atomes à chocs orbitaux, mais négligent le transfert d'énergie par collision dont STOGRYN et HIRSCHFELDER tiennent compte. En vue d'une

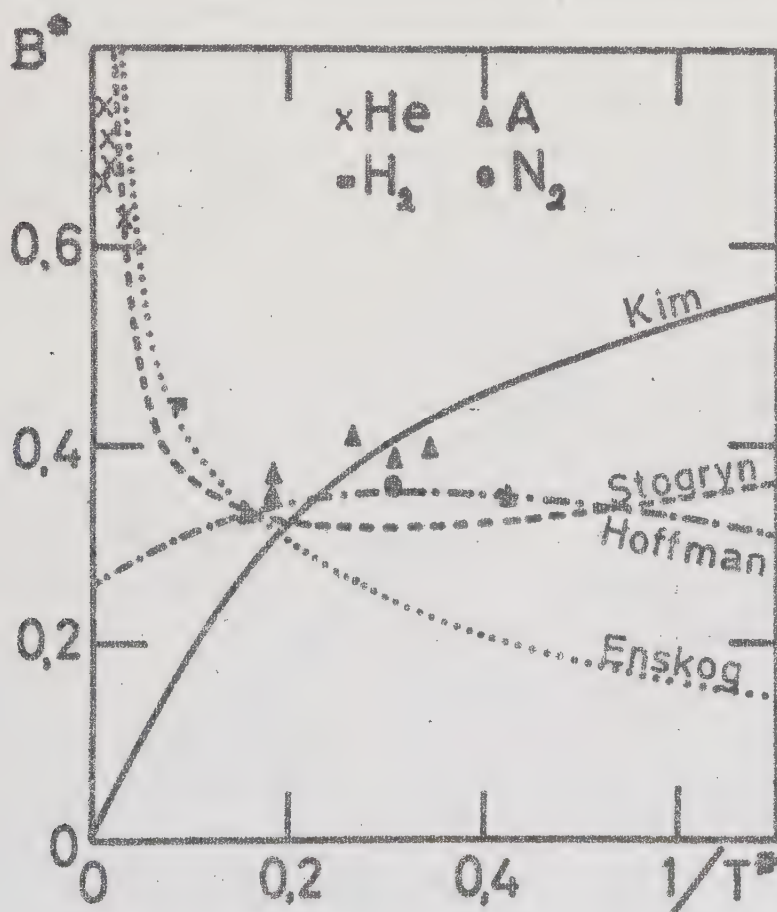


Figure 63- Variation du second coefficient du viriel réduit B^* de la conductivité thermique en fonction de l'inverse de la température réduite, et comparaison avec les théories d'Enskog; d'Hoffman et Curtiss; de Stogryn et Hirschfelder; de Kim, Flynn et Ross.

comparaison de ces théories avec l'expérience les coefficients λ_1 ont été réduits suivant l'expression

$$\lambda_1 = 11,32 \sigma (\varepsilon/k)^{1/2} M^{-3/2} b_{\lambda}^* \text{ cal.cm}^2 \text{g}^{-1} \text{sec}^{-1} \text{K}^{-1} \quad (151)$$

proposée par KIM e.a.

La figure 63 montre que pour les températures réduites moyennes $0,1 < 1/T^* < 0,5$, toutes ces théories sont en assez bon accord entre elles et avec les données expérimentales. Pour les températures réduites élevées, il semblerait que contrairement à celui de la viscosité (198), le second coefficient du viriel de la conductivité thermique ne décroisse pas (les seconds coefficients du viriel pour l'hélium et l'hydrogène ont été obtenus en supposant qu'il n'y a pas d'anomalies en dessous de 100 bars et en extrapolant les données jusqu'à $P = 1$ bar). Il n'en reste pas moins une certaine indécision, car la valeur de la pente b de la droite $\lambda_0 = \lambda_1 + bP$ pour ces deux gaz, est du même ordre de grandeur que la précision de cette valeur.

II.3 - Relations empiriques

I) Développement polynomial

La conductivité thermique d'un gaz dense peut s'exprimer par un développement polynomial de la densité. La conductivité thermique résiduelle $\Delta\lambda = \lambda(\rho, T) - \lambda(0, T)$ (152) (où $\lambda(0, T)$ est la conductivité thermique à 1 bar), a été représentée en fonction de la densité pour l'argon (fig. 64), l'hélium (fig. 65), l'azote (fig. 66), le gaz carbonique (fig. 67), le méthane (fig. 68) et l'éthane (fig. 69). Si l'on tient compte de la légère dispersion des points expérimentaux $\Delta\lambda$ peut s'exprimer, ainsi qu'il a été indiqué par VARGAFTIK (199), par une équation polynomiale de la densité, et indépendante de la température. Cette relation se traduit analytiquement par

$$\Delta\lambda \cdot 10^3 = a\rho + b\rho^2 + c\rho^3 + d\rho^4 \text{ en Wm}^{-1} \text{C}^{-1} \quad (153)$$

ou pour l'argon :

$$a = 20,0564 \times 10^{-2}$$

$$b = 56,1846 \times 10^{-4}$$

$$c = -72,7793 \times 10^{-6}$$

$$d = 54,5161 \times 10^{-8}$$

$\text{W m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

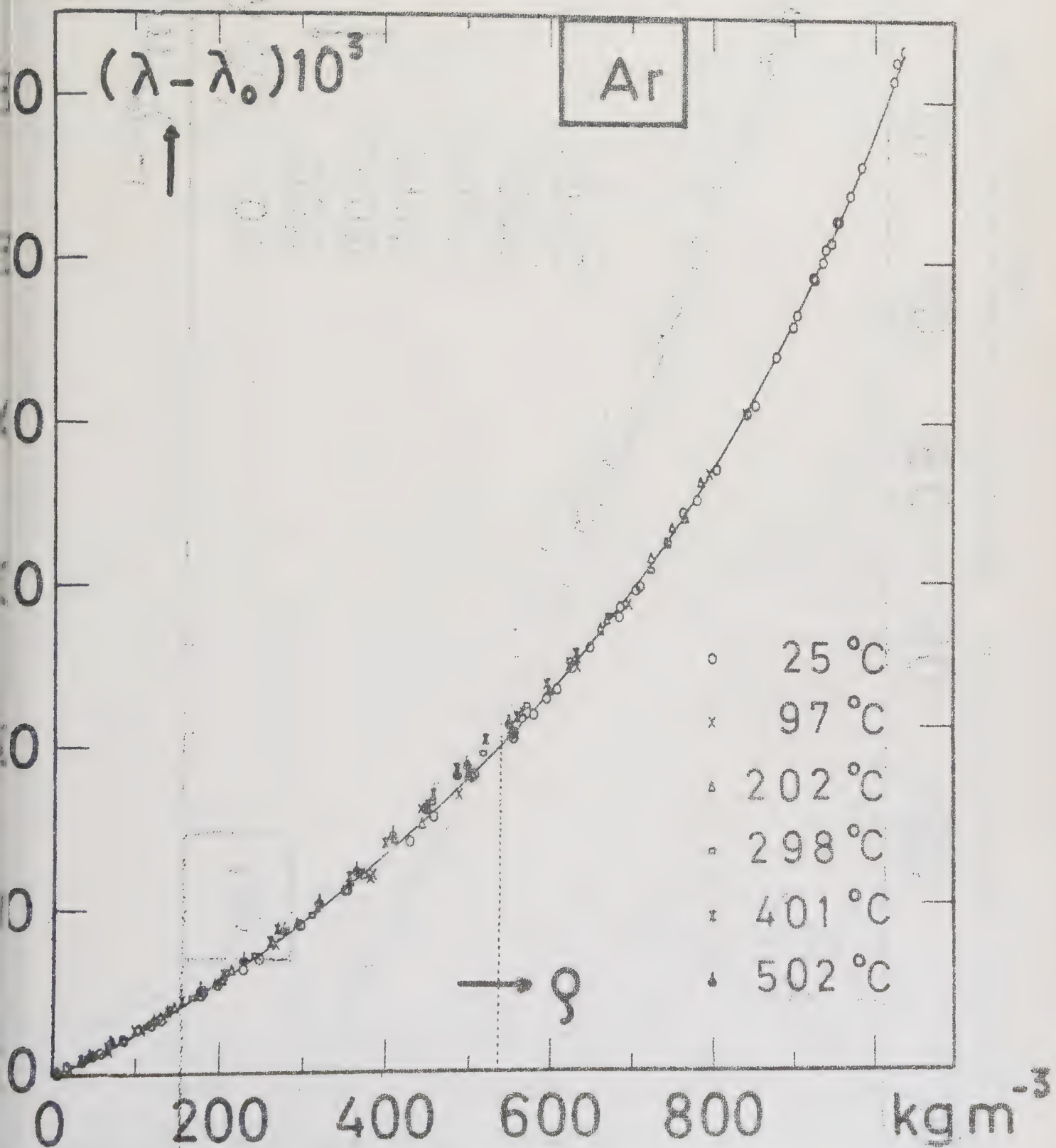


FIG. 64 : Excès de conductivité thermique $(\lambda - \lambda_0)$ en fonction de la densité pour l'argon.

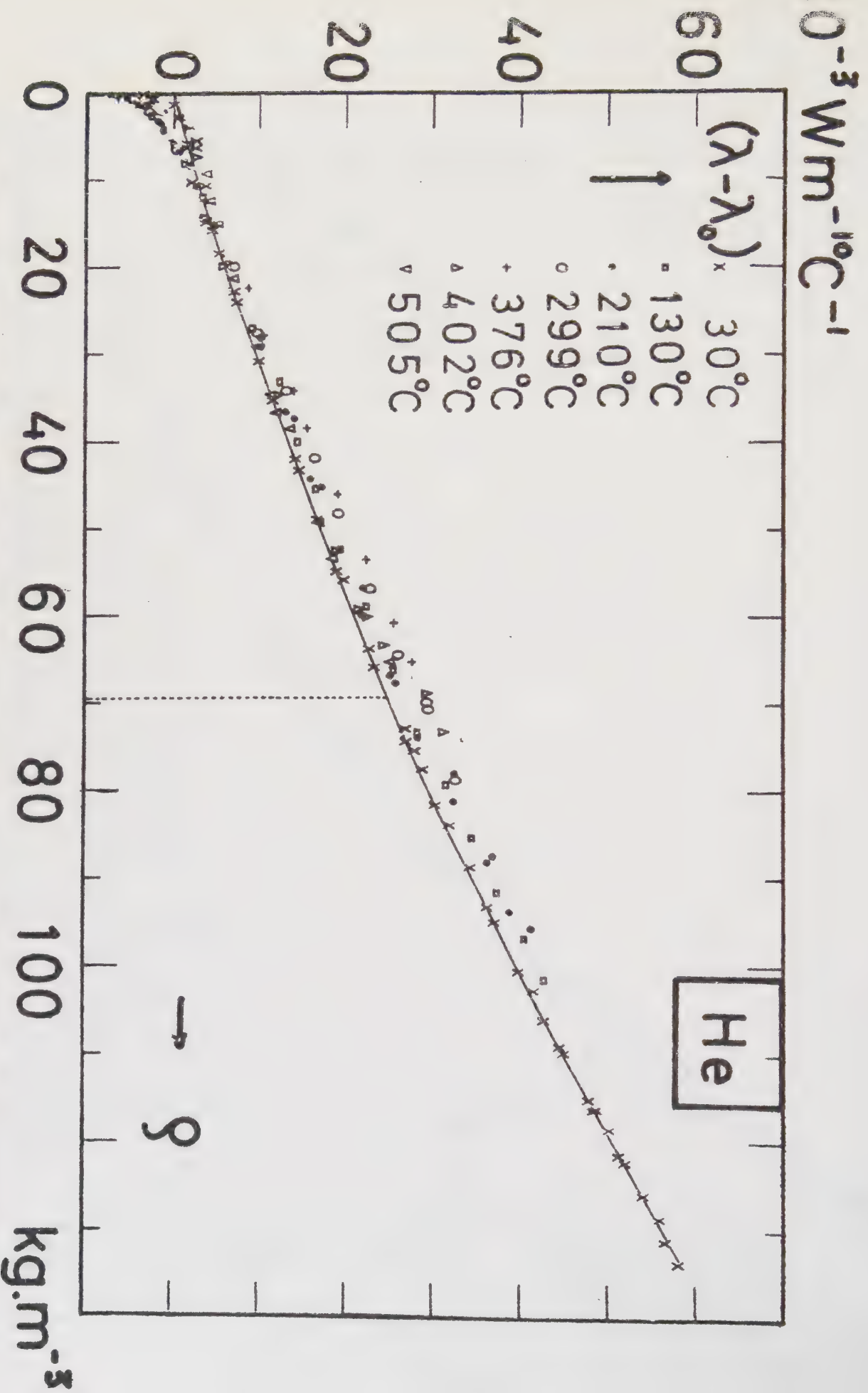


FIG. 65 : Excès de conductivité thermique ($\lambda - \lambda_0$) en fonction de la densité pour l'hélium .

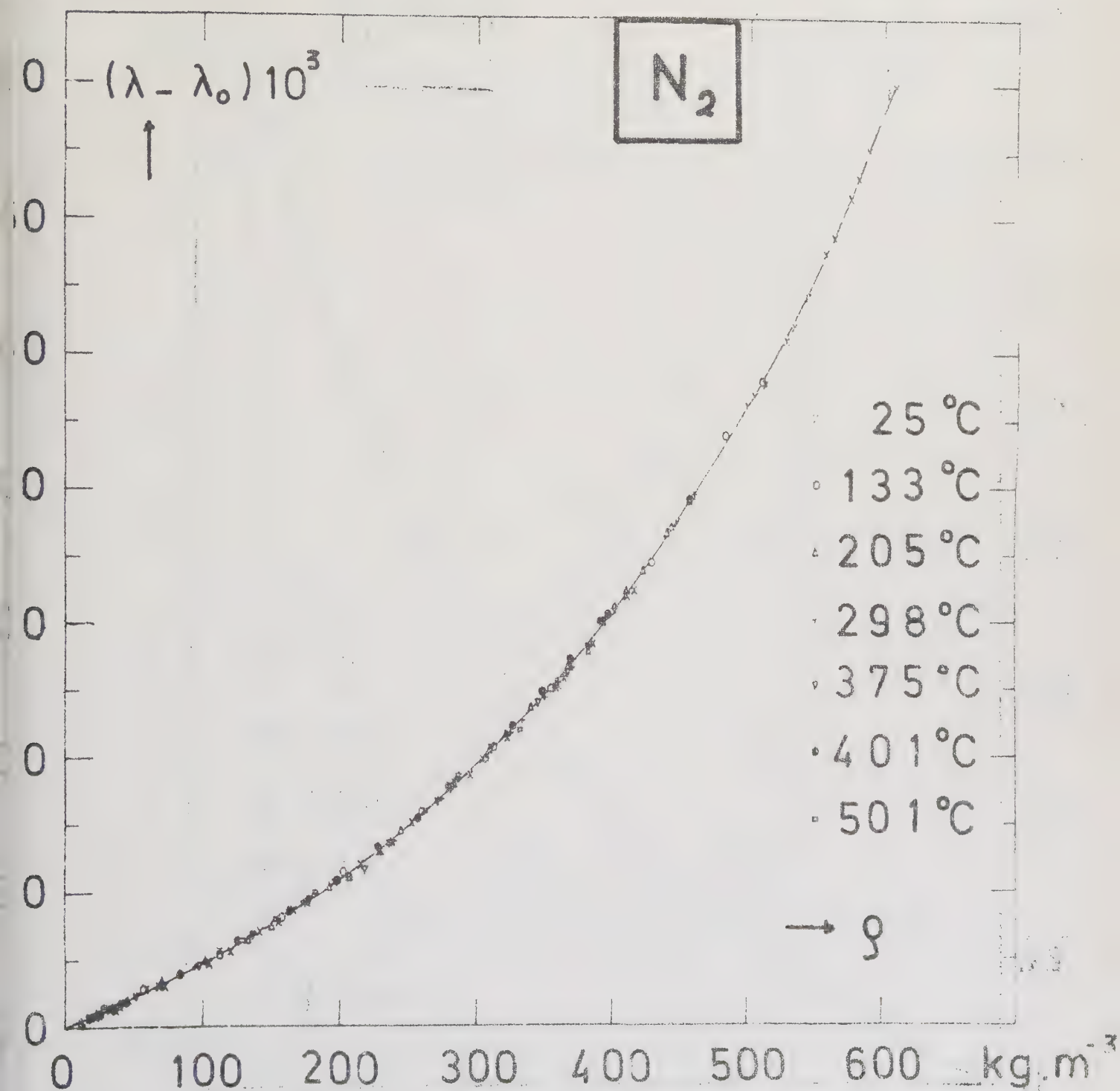
$\text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 

FIG. 66 : Excès de conductivité thermique $(\lambda - \lambda_0)$ en fonction de la densité pour l'azote.

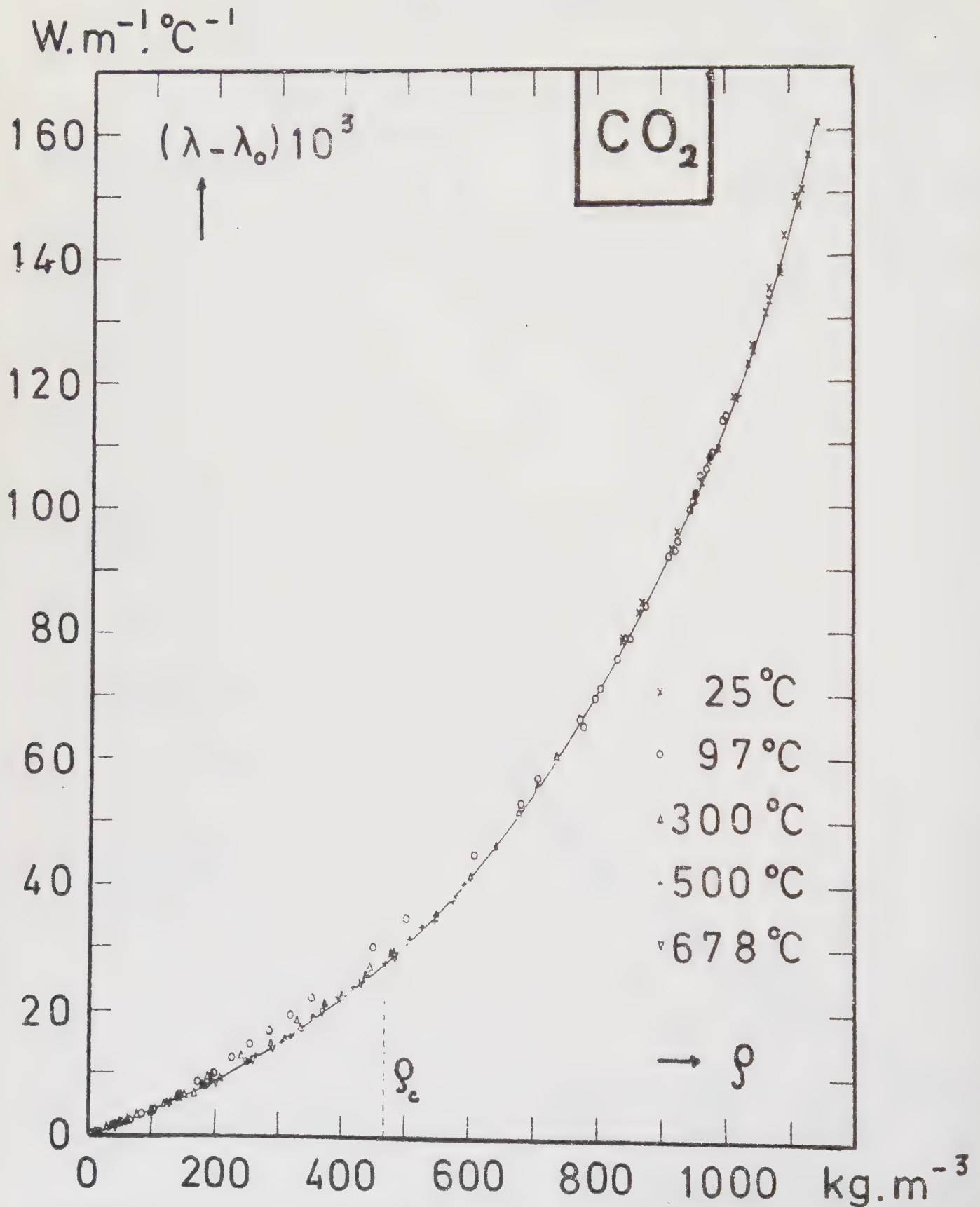


FIG. 67 : Excès de conductivité thermique $(\lambda - \lambda_0)$ en fonction de la densité pour le gaz carbonique.

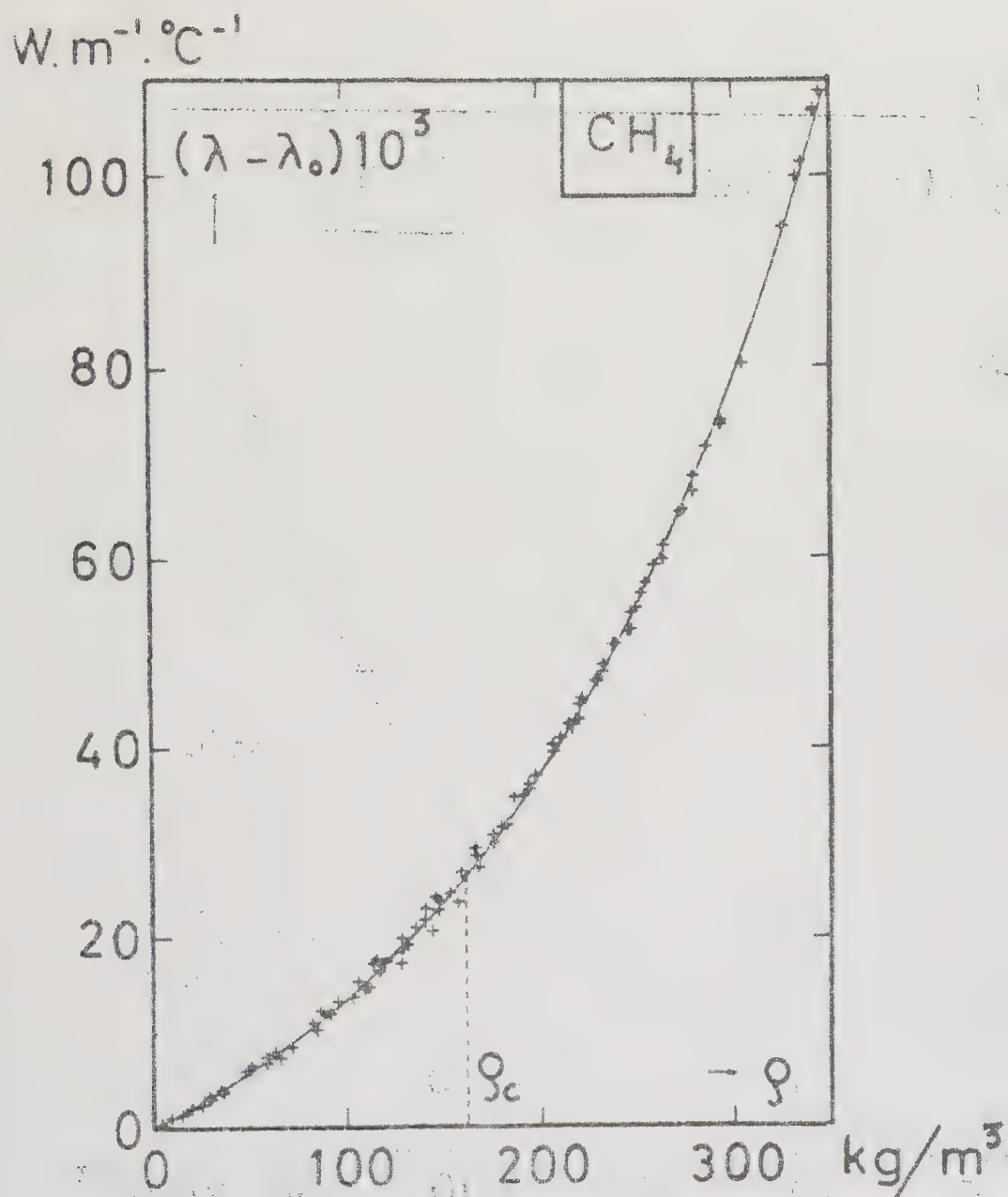


FIG. 68 : Excès de conductivité thermique $(\lambda - \lambda_0)$ en fonction de la densité pour le méthane.

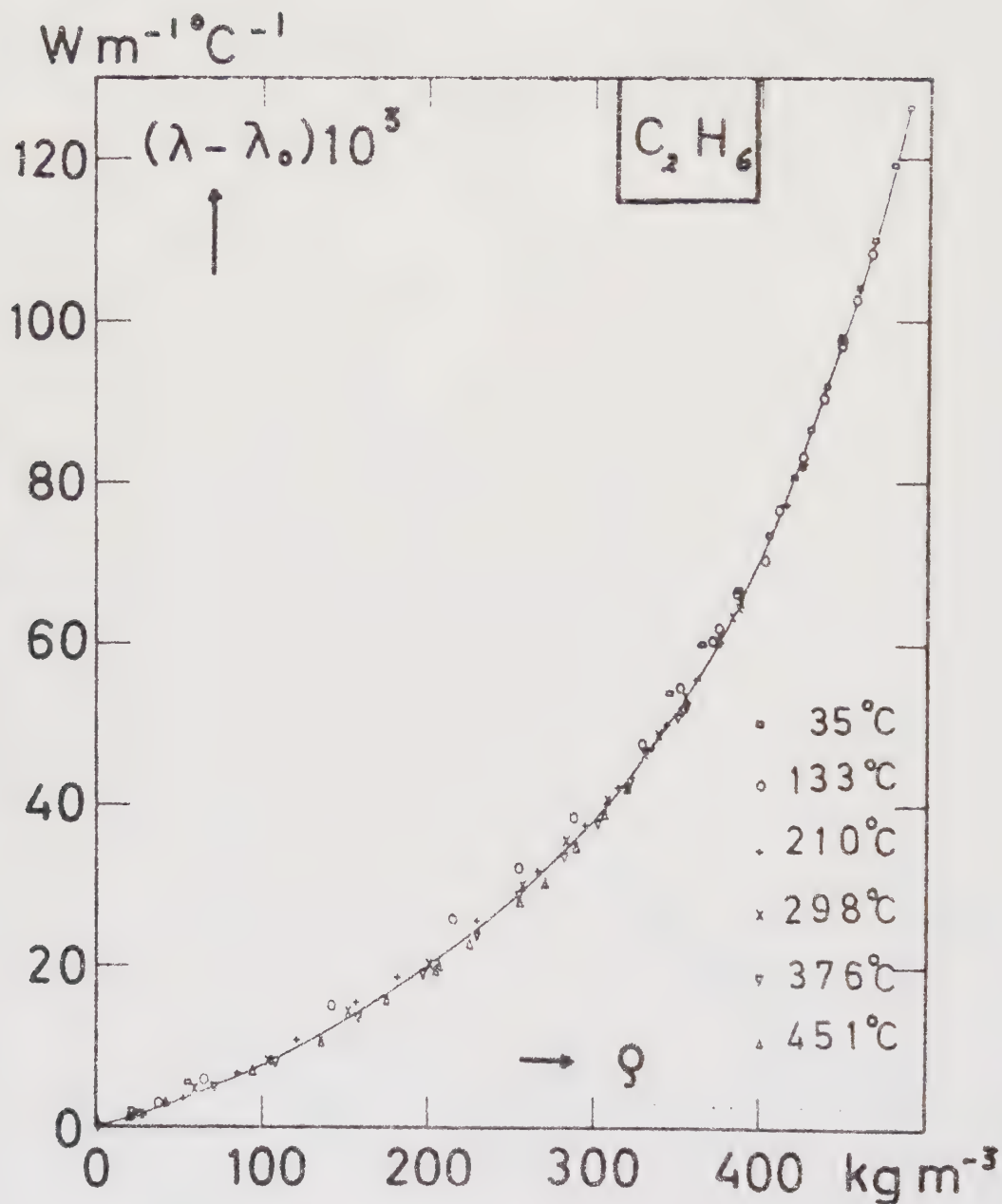


FIG. 69 : Excès de conductivité thermique $(\lambda - \lambda_0)$ en fonction de la densité pour l'éthane

et pour le méthane :

$$a = 9,66098 \times 10^{-2}$$

$$c = 0,16217 \quad 10^{-6}$$

$$b = 3,70766 \times 10^{-4}$$

$$d = 0,26082 \quad 10^{-8}$$

Cette expression n'est pas une relation générale, en particulier elle ne tient pas compte de l'anomalie de conductivité thermique dans la région critique. De plus si nous considérons les précisions annoncées pour la conductivité thermique de l'argon, mesurée dans des domaines de température différents, par MICHELS (2), BAILEY (114) et nous-mêmes, nous devons admettre que les coefficients a , b , c , d , varient légèrement avec la température. Nous rappellerons également que dans le large domaine de pression et température couvert par JOHANNIN pour l'azote, des divergences à cette relation empirique sont nettement apparues.

2) Représentation de l'excès de conductivité thermique en fonction de $(\partial P / \partial T)_g$

GOLUBEV (200) a introduit la quantité thermodynamique $(\partial P / \partial T)_g$ pour remplacer la densité dans le calcul de la viscosité résiduelle $\Delta \eta = \eta(g, T) - \eta(o, T)$ (154)

La représentation de $\Delta \eta$ en fonction de $(\partial P / \partial T)_g$ conduit à une relation linéaire en coordonnées logarithmiques. Ce concept a été utilisé par LENNERT et THODOS pour obtenir des relations généralisées linéaires pour la viscosité de l'argon, le krypton, le xénon (201). Une extension logique à la conductivité thermique des gaz semble appropriée. La quantité $(\partial P / \partial T)_g$ est calculée à partir de l'équation d'état des gaz correspondants. Les figures 70 pour l'argon, 71 pour l'hélium, 72 pour l'azote, 73 pour le méthane, 74 pour l'éthane, montrent que l'excès de conductivité thermique représenté en fonction de $(\partial P / \partial T)_g$, en coordonnées logarithmiques, conduit à une relation linéaire entre les points en dehors du domaine critique.

La relation résultante s'exprime analytiquement de la façon suivante :

$$\Delta \lambda \cdot 10^3 = a \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_g^b \quad (155)$$

Les coefficients a et b sont donnés pour différents gaz dans le tableau XVI. Une étude systématique de la précision des

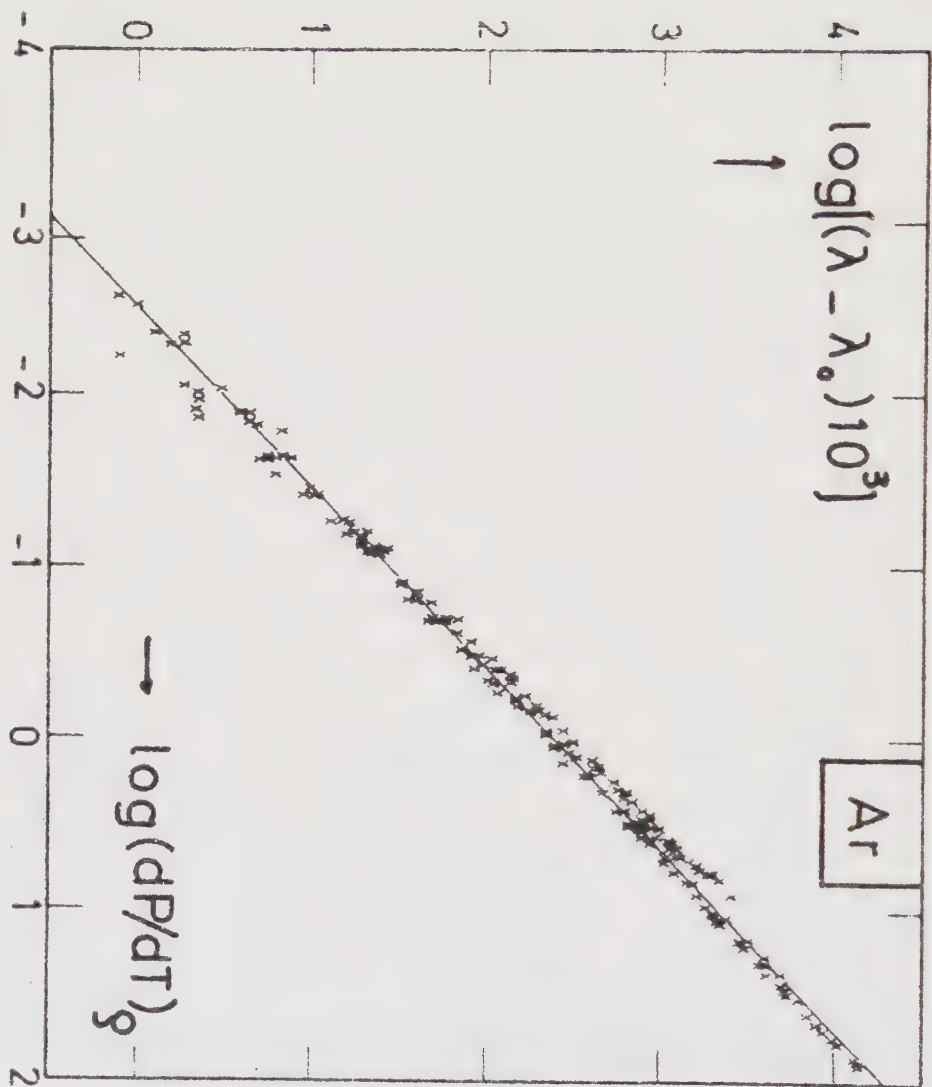


FIG. 70 : Excès de conductivité thermique $(\lambda - \lambda_0)$ pour l'argon en fonction de $(dP/dT)_g$.

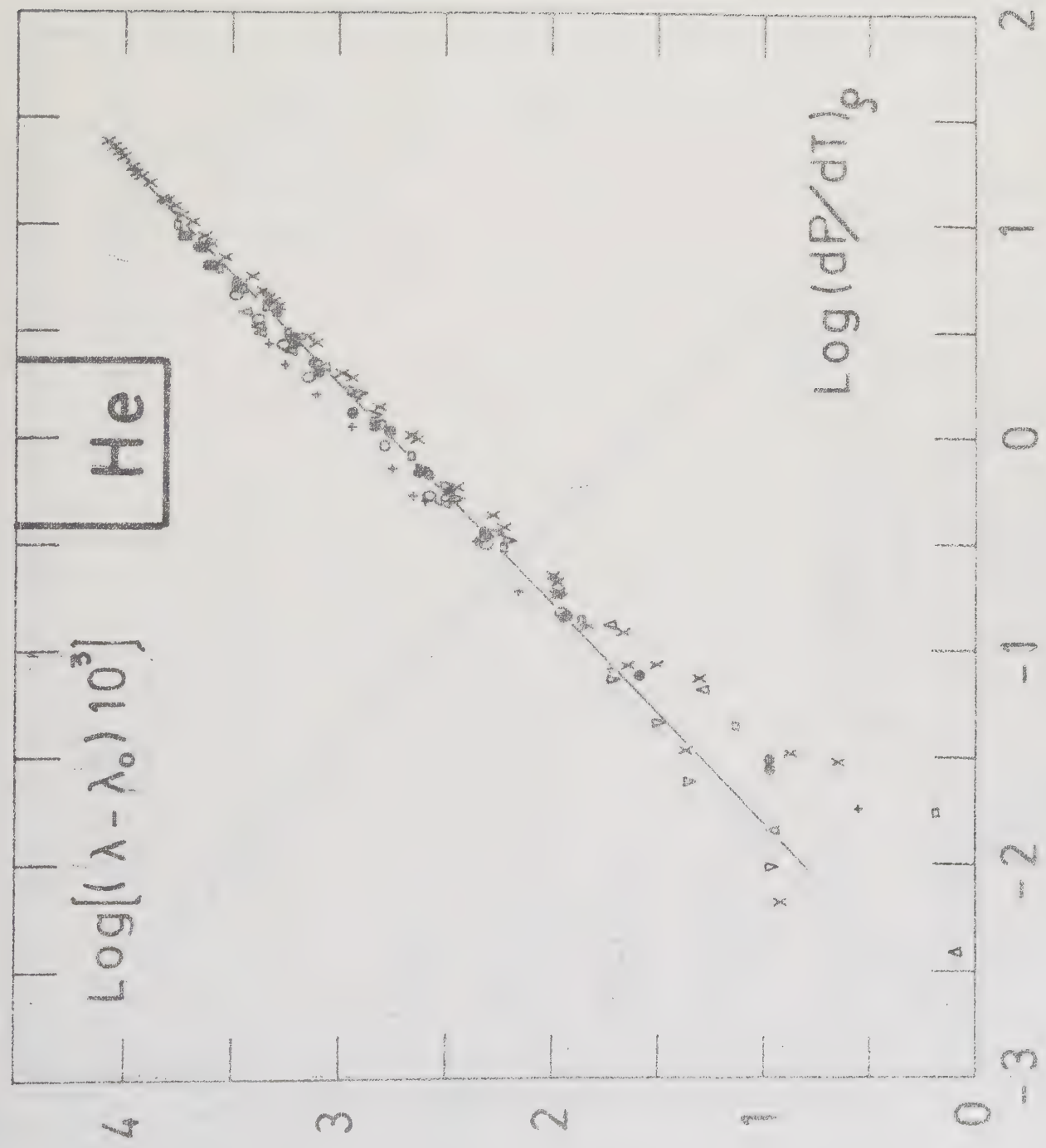


Figure 71 - Excès de conductivité thermique $(\lambda - \lambda_0)$ pour l'hélium en fonction de $(dP/dT)_p$

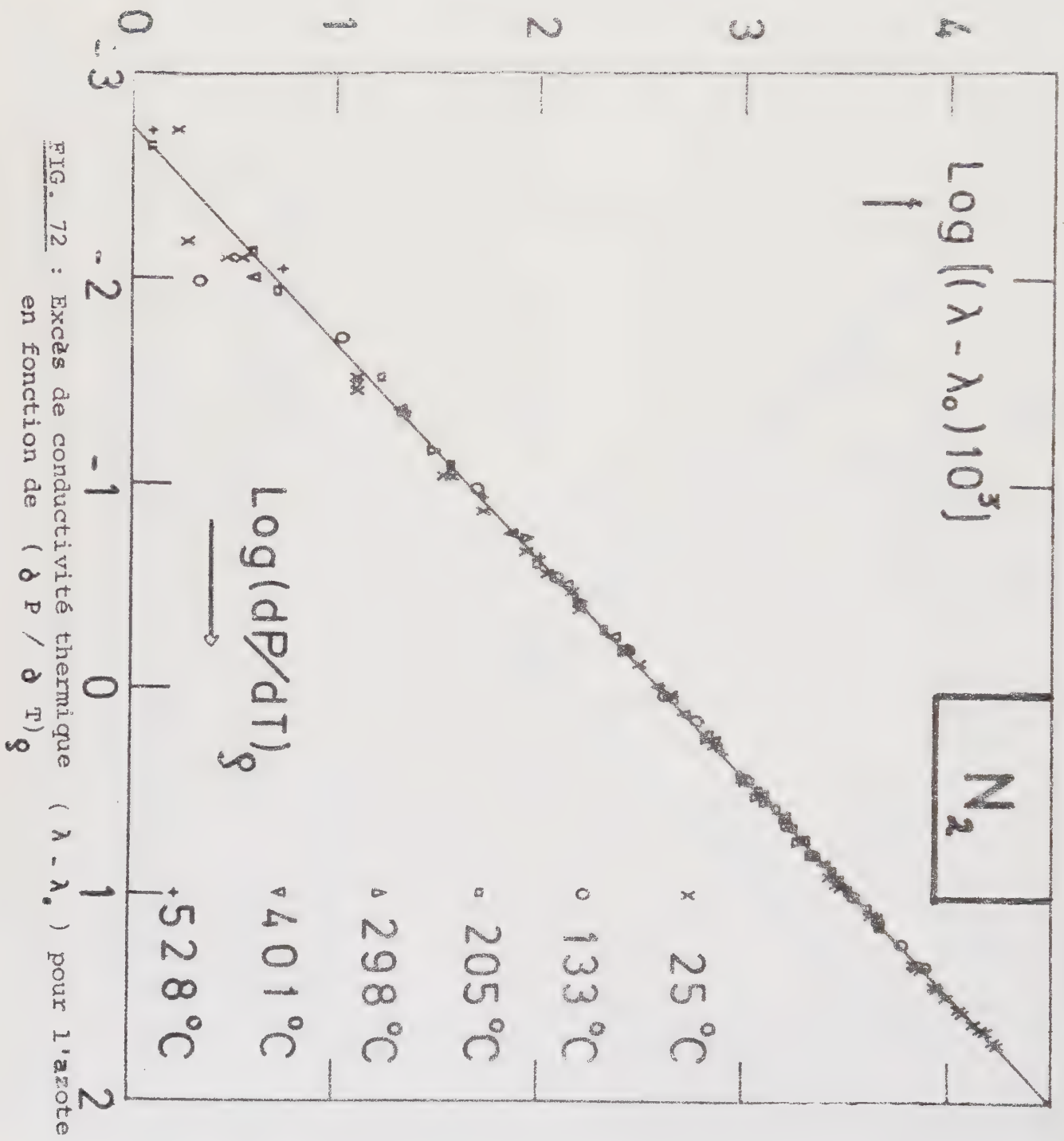


FIG. 72 : Excès de conductivité thermique $(\lambda - \lambda_0)$ pour l'azote en fonction de $(\partial P / \partial T)_g$

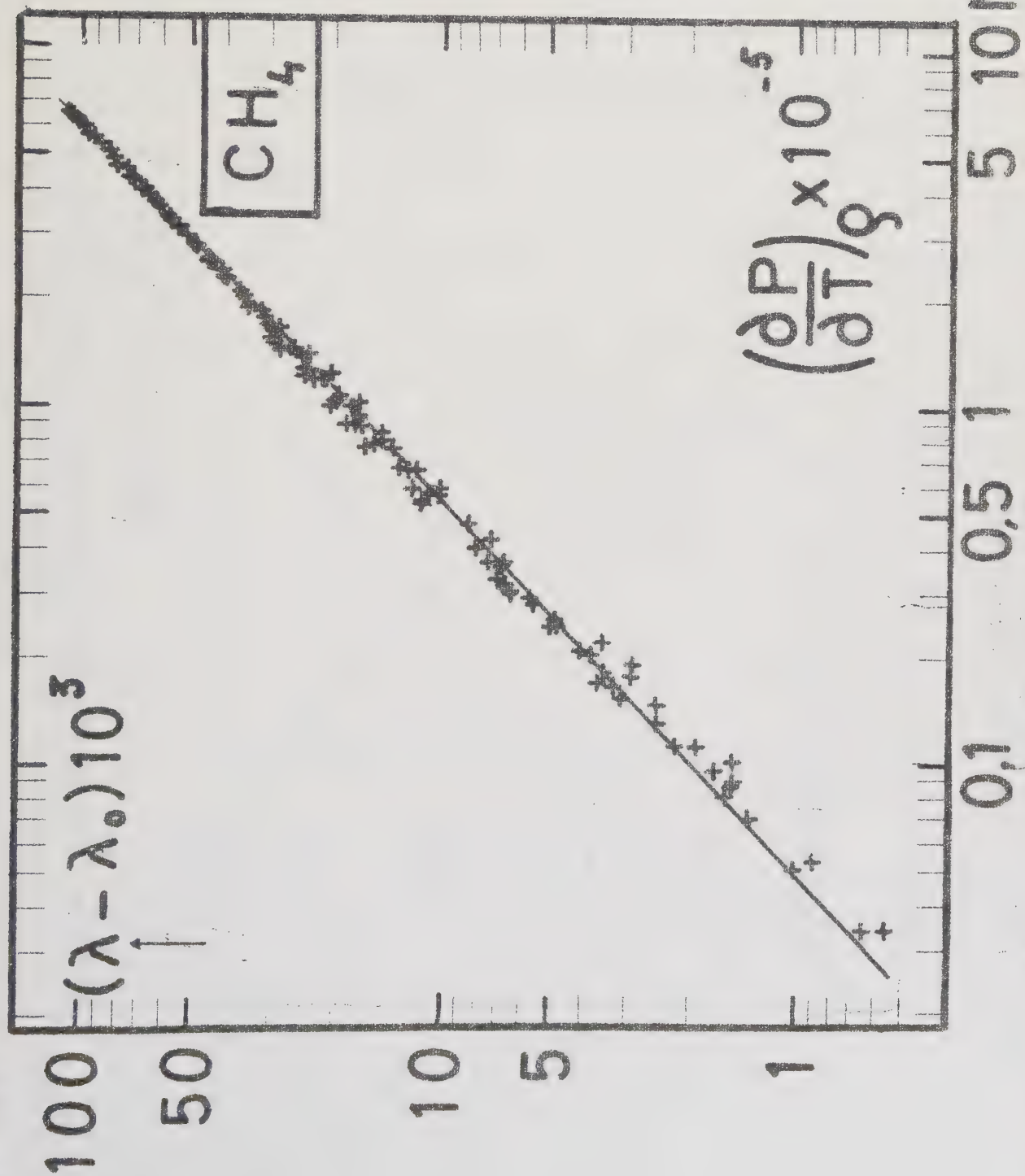
W.m⁻¹.°C⁻¹

FIG 73 : Excès de conductivité thermique $(\lambda - \lambda_0)$ pour le méthane en fonction de $(\partial P / \partial T)_g$

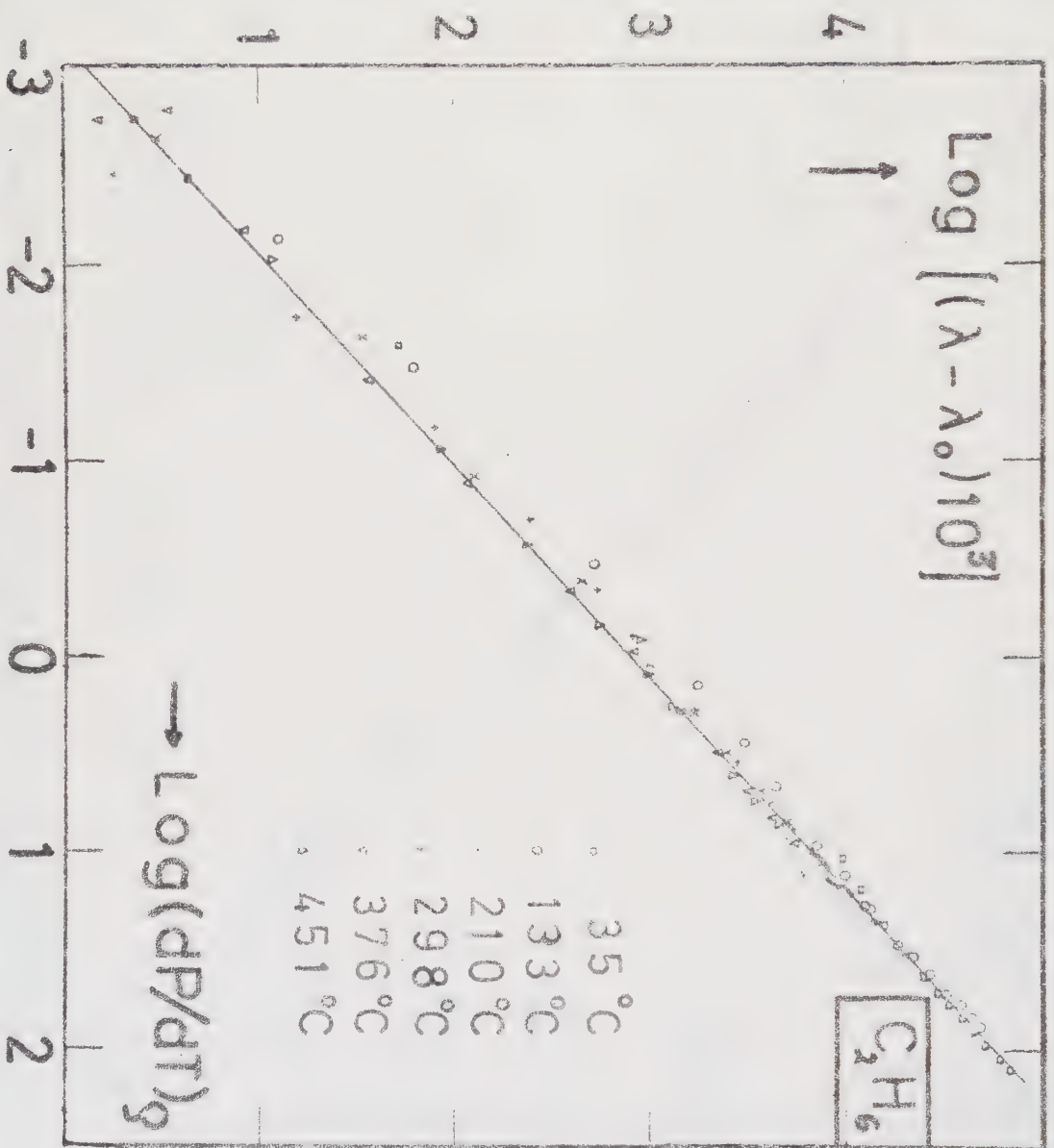


FIG. 74 : Excès de conductivité thermique $(\lambda - \lambda_0)$ pour l'éthane en fonction de $(\frac{dP}{dT})_g$

relations (153) et (155) a été faite pour le méthane (202). Les écarts entre les valeurs expérimentales et calculées par l'une de ces deux relations sont toujours inférieurs à 1,5 %, sauf dans la région critique.

Les coefficients a et b ne sont pas absolus, ils dépendent de l'équation d'état choisie (la conductivité thermique de l'argon a été représentée avec deux séries de coefficients), mais, pour une équation d'état donnée, la relation (155) peut être utilisée pour extrapoler les conductivités thermiques vers les hautes pressions.

GAZ	a	b	Intervalles de température
Argon	10,28	0,95	25 < T °C < 200
	11,28	1	200 < T °C < 700
Hélium	15,2	1	30 < T °C < 500
Azote	13,46	0,95	25 < T °C < 528
Méthane	18,2	0,95	30 < T °C < 450
Ethane	18,2	0,93	35 < T °C < 450

Tableau XVI

Coefficients a et b de la relation (155)

III - Le domaine critique

La région critique est une région où beaucoup de propriétés présentent un comportement anormal. Par exemple la compressibilité et le coefficient de dilatation tendent vers l'infini au voisinage du point critique. Les chaleurs spécifiques à pression constante et volume constant divergent également. Par suite de ces anomalies dans les propriétés d'équilibre, il est intéressant d'étudier le comportement de certaines propriétés de non-équilibre. Dans le passé, la présence ou l'absence d'une augmentation anormale de la conductivité thermique a été très discutée, cependant il semble à peu près admis, maintenant, qu'il y a une

anomalie. Les principales études ont été faites sur le gaz carbonique.

L'existence d'une anomalie près du point critique a été déniée par AMIRKhanov et ADAMOV (29). Ces auteurs ont mesuré la conductivité thermique du gaz carbonique au voisinage de la courbe de saturation à l'aide d'un dispositif à plaques planes, et constaté qu'aucun phénomène anormal n'apparaissait dans la région critique. VARGAFTIK (199), (après correction des travaux expérimentaux de SHINGAREV de la convection par extrapolation à différence de température nulle), a conclu que la conductivité thermique ne présentait pas d'anomalie dans la région critique.

La première étude critique de l'existence d'une anomalie a été faite par GUILDNER (37) qui a mesuré la conductivité thermique du gaz carbonique en utilisant une couche de gaz cylindrique, verticale, d'épaisseur 0,68 mm. Les mesures ont été effectuées de 3,66 à 75,26°C et une attention toute particulière a été portée aux mesures à des températures légèrement supérieures à la température critique, à des pressions incluant la densité critique. La quantité de chaleur transportée par convection dans cette région est très importante. Ce problème est étudié soigneusement afin que la différence de température utilisée soit limitée au flux laminaire et que le procédé d'extrapolation soit utilisé uniquement pour trouver la quantité de chaleur transférée par conduction. GUILDNER a trouvé une augmentation anormale de la conductivité thermique pour les isothermes supérieurs à l'isotherme critique, au voisinage de la densité critique. Cependant il ne semble pas que dans son travail la convection ait été totalement éliminée, ne serait-ce que du fait de l'utilisation d'une épaisseur de gaz trop élevée (0,68 mm). Une conclusion identique a été tirée par MICHELS, SENGERS et Van der GULIK (1) qui ont effectué des mesures soignées à l'aide d'un appareil à plaques planes, en minimisant la convection naturelle. Contrairement à la méthode des cylindres concentriques, la méthode de la couche plane présente l'avantage d'avoir un angle très petit entre la verticale et le gradient de température, la convection peut ainsi, en principe, être considérablement diminuée, sauf si les anneaux de garde perturbent le

gradient de température. Récemment l'anomalie de conductivité thermique a été vérifiée par une méthode très différente : la dispersion de la lumière laser. Une discussion sur ce sujet a été présentée par J.V. SENGERS et L. SENGERS (57). Nous avons vu que la largeur de la raie Rayleigh est proportionnelle à la diffusivité thermique $\lambda / \rho C_p$. Ainsi si l'on connaît la largeur de la raie Rayleigh et le comportement de C_p , on a une autre méthode pour déterminer la conductivité thermique. Cette méthode ne nécessite pas la mise en oeuvre de gradient macroscopique, ainsi il n'y a pas de perturbations dues à la convection naturelle et le point critique peut être approché aussi près que l'on désire, si l'on prend soin d'éviter l'échauffement par le laser.

SWINNEY et CUMMINS (203) ont mesuré la diffusivité thermique du gaz carbonique le long de l'isochore critique, de 0,02 à 5,3°C au dessus de la température critique, ainsi que des deux côtés de la courbe de saturation liquide-gaz. Les auteurs trouvent que la diffusivité thermique est proportionnelle à $(T-T_c)^{0,73}$, le long de la courbe de saturation en phase liquide elle est proportionnelle à $(T-T_c)^{0,72}$ et en phase gazeuse à $(T-T_c)^{0,66}$. La largeur de la raie Rayleigh a également été mesurée par SEIGEL et WILCOX (58) et OSMUNDSON et WHITE (59), ces derniers auteurs rapportent qu'à densité constante elle est proportionnelle à $(T-T_c)^{2/3}$. Ainsi dans la région critique la diffusivité thermique tend approximativement vers zéro comme $(T-T_c)^{2/3}$. Le comportement de C_p dans la région critique peut être déterminé par analogie avec le modèle d'Ising.

D'une façon générale les anomalies près du point critique liquide-gaz, sont décrites de façon plus correcte par le modèle d'Ising de la théorie du ferromagnétisme et le gaz de réseau, que par les théories du type Van der WAALS. Le modèle d'Ising (204) représente une substance ferromagnétique comme constituée d'un système de spins localisés aux noeuds d'un réseau et en interaction avec les voisins les plus proches. Il y a deux orientations de spins possibles : vers le haut ou vers le bas. LEE et YANG (205) ont montré que le modèle d'Ising à trois dimensions pouvait être

transformé en un gaz de réseau, en remplaçant les spins orientés vers le haut par des molécules et ceux orientés vers le bas par des trous. Il en résulte que la densité du gaz, qui dépend de l'excès du nombre de molécules sur le nombre de trous, est lié à l'aimantation. Il s'en suit également des analogies entre le champ magnétique et le potentiel chimique, entre la susceptibilité ferromagnétique et le coefficient de compressibilité, entre la chaleur spécifique à constante aimantation et la chaleur spécifique à volume constant.

Le comportement du gaz réel dans la région critique peut être grossièrement assimilé à celui du gaz de réseau, car il dépend essentiellement des caractéristiques globales du système et est insensible aux particularités de l'interaction. Il existe cependant quelques différences, ainsi on ne retrouve pas dans le gaz réel certaines symétries qui se rencontrent dans le gaz de réseau.

Le long de l'isochore critique, la chaleur spécifique à volume constant diverge comme $|T - T_c|^\alpha$ (avec α exposant positif voisin de zéro, $\alpha = 0$ correspond à une divergence logarithmique) La relation :

$$C_p = C_v + T_v \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)^2 K_c \quad (156)$$

avec K_c : coefficient de compressibilité $= \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)$

implique que C_p diverge comme K_c , or K_c diverge comme

$$\begin{aligned} & |T - T_c|^{-1,35} \quad (\text{ref. 60}), \text{ par suite } C_p \text{ diverge} \\ & \text{comme } |T - T_c|^{1,35} \quad \text{et } \lambda \text{ comme } D \rho C_p \\ & \lambda \sim D \rho C_p \sim (T - T_c)^{0,7} (T - T_c)^{-1,35} \sim (T - T_c)^{-0,65} \quad (157) \end{aligned}$$

La conductivité thermique tend vers l'infini et est proportionnelle à $(T - T_c)^{-2/5}$, comme le montre la théorie des perturbations de KADANOFF et SWIFT (206). En outre, la divergence est la même sur la courbe de saturation et l'isochore critique.

Nous avons formé le projet d'étudier en détail la conductivité thermique au voisinage du point critique, à l'aide d'une cellule spécialement conçue dans ce but. Dans le cadre du présent

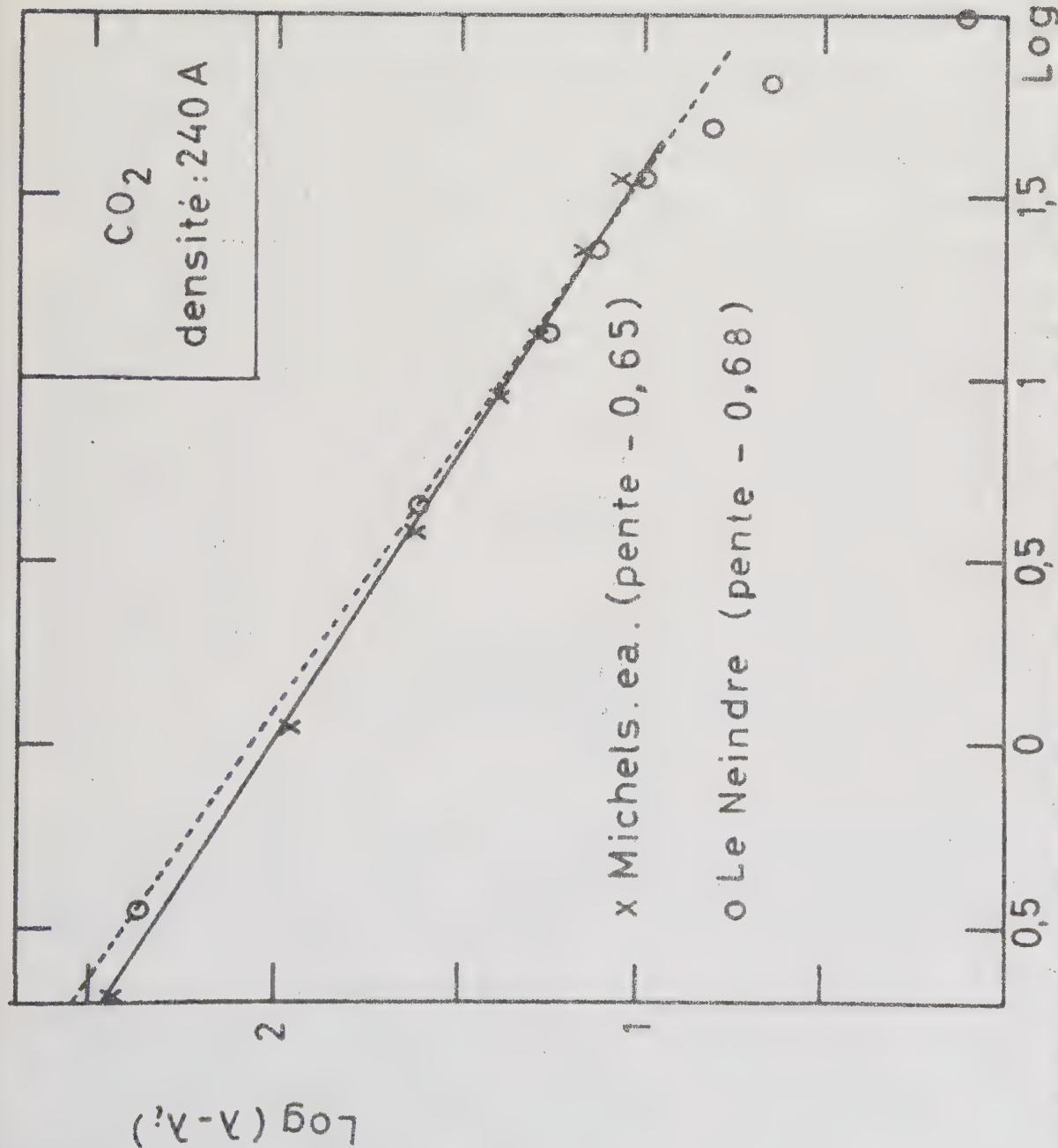


FIG. 75 : Excès de conductivité thermique ($\lambda - \lambda_0$) en fonction de l'excès de température ($T - T_0$) le long de l'isochore critique du gaz carbonique correspondant à 240 Amagat. (λ_0 a été déterminé à partir du graphique 67)

travail ce projet qui nécessitait des modifications profondes de l'appareillage n'a pas été réalisé, nous avons cependant tenté quelques mesures sur la conductivité thermique du gaz carbonique dans la région critique à l'aide d'une cellule à cylindres coaxiaux ayant un intervalle de 0,2 mm. Pour tenir compte de la convection nos données mesurées ont été corrigées. A cette fin la relation (79) proposée par BATCHELOR, qui définit l'importance de la convection par rapport à la conduction a été utilisée. Bien que moins précises que ceux de MICHELS, SENGERS et Van der GULIK, nos données confirment également la présence d'un maximum de conductivité thermique au voisinage de la densité critique. La déformation des isothermes qui en résulte est encore perceptible à 100°C au dessus de la température critique. La divergence est également en accord avec la théorie des perturbations (206), comme le montre la figure 75 où l'on a représenté le logarithme de l'excès de conductivité thermique en fonction du logarithme de $(T-T_c)$ pour l'isochore correspondant à 240 Amagat; la pente de la droite est -0,68, ce qui signifie que la conductivité thermique est proportionnelle à $(T-T_c)^{-0,68}$. Un accord aussi bon peut cependant être partiellement fortuit, car la vérification expérimentale de l'absence de convection est rendue difficile par suite de l'imprécision des données utilisées dans le calcul du nombre Rayleigh ; il est également très difficile d'approcher la région critique par une méthode isochore. La densité doit être calculée à partir des pressions et des températures expérimentales qui peuvent introduire des erreurs systématiques à chaque isotherme. Notons que nous avons observé également une variation anormale de la conductivité thermique au voisinage de la densité critique de l'éthane.

Il a été suggéré que cette anomalie était due à la présence d'agrégats de molécules dans le gaz. En présence d'un gradient de température, ces agrégats tendent à se former dans les régions froides et à diffuser vers les régions chaudes où ils se dissocient en absorbant de l'énergie. Ce processus est analogue à ceux qui se passent dans les gaz en dissociation (flamme, etc..)

La théorie de la conduction de la chaleur dans un gaz en réaction chimique a été utilisée par BROKAW (207), pour prévoir l'ordre de grandeur de la conductivité thermique. Par un ajustement approprié des constantes l'auteur obtient une relation qui peut être considérée comme quantitative. La conductivité thermique est supposée se composer de deux termes $\lambda = \lambda_f + \lambda_r$

(λ_r représente la contribution due à la diffusion et la dissociation des agrégats, tandis que λ_f représente le reste de la conductivité thermique). La conductivité thermique est reliée à la chaleur spécifique C_{p_r} du gaz en réaction par la relation

$$\lambda_r = \rho D \left(\frac{D_{in}}{D} \right) C_{p_r} \quad (158)$$

où ρ est la densité, D le coefficient de self diffusion,

D_{in} le coefficient de diffusion binaire entre monomère et agrégat. L'expérience semble montrer qu'il n'y a pas d'anomalie de D dans la région critique. En vue d'assurer un accord satisfaisant entre théorie et expérience D_{in}/D a été posé égal à :

$$\frac{D_{in}}{D} = \left[\frac{2}{1 + 2,1 n^{1/4}} \right]^2 \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{n} \right) \right]^{1/2} \quad (159)$$

où n : nombre de monomères dans un agrégat peut être calculé par la relation

$$n = \frac{\frac{RT}{Pv} \left(\frac{\partial \log \phi}{\partial \log P} \right) - 1}{1 - \frac{Pv}{RT}} \quad (160)$$

IV - L'état liquide -

Actuellement les recherches sur la théorie de la conductivité thermique de l'état liquide sont très actives, mais nous ne connaissons pas de descriptions quantitatives précises, même pour les fluides simples tels que les gaz rares. Nous avons vu qu'une première recherche a été entreprise pour des fluides voisins de l'état liquide (gaz denses ayant des densités supérieures à la densité critique et une température supérieure à la température critique) par DYMOND et ALDER (184) à partir de la théorie d'ENSKOG et l'équation de Van der WAALS.

CONCLUSION

En ce qui concerne les gaz modérément denses, l'analyse de nos résultats est en faveur des interprétations théoriques récentes, qui ont mis en lumière la forme mathématique correcte des premiers termes du développement du viriel de la conductivité thermique en fonction de la densité.

Le premier coefficient du viriel correspond au gaz dilué. La théorie pour les gaz monoatomiques dilués est bien vérifiée, aussi peut on prévoir les conductivités thermiques par la relation d'ENSKOG-CHAPMAN ou à partir de la viscosité par la relation

$\lambda = 2,5 \eta C_v$. Pour les gaz polyatomiques dilués à molécules linéaires, la relation de MASON et MONCHICK donne un accord raisonnable avec les résultats expérimentaux.

Conformément à l'ensemble des conclusions théoriques, les résultats expérimentaux ont montré que pour des gaz qui ne présentent pas d'effets quantiques, le second coefficient du viriel de la conductivité thermique est indépendant de la température, dans un large domaine de températures réduites.

Dans la région critique, il semble confirmé qu'il existe une divergence de la conductivité thermique. Suivant certains développements théoriques récents, l'excès de conductivité thermique serait proportionnel à $(T-T_c)^{-2/3}$, variation que les mesures préliminaires que nous avons faites corroborent.

REFERENCES

- 1) A. MICHELS, J. V. SENGERS, P.S. VAN DER GULIK,
Physica 28, 1201 (1962) ibid. 1238 (1962) - ibid. 1246 (1962)
- 2) A. MICHELS, J.V. SENGERS, L.J.M. VAN DER KLUNDERT
Physica 29, 149 (1963)
- 3) J.V. SENGERS, W.T. BOLK, C.J. STIGTER
Physica 30, 1018 (1964)
- 4) B.H. ROSENBAUM, S. OSHEN, G. THODOS
J.C hem. Phys. 44, 2831 (1966)
- 5) C.E. HAMRIN, G. THODOS
Physica 32, 918 (1966)
- 6) D. MISIC, G. THODOS
A. I. Ch. E. J. 11, 650 (1965)
- 7) D. MISIC, G. THODOS
Physica 32, 885 (1966)
- 8) C.Y. HO , W. LEIDENFROST
Int. J. Heat Mass Tranfer (à paraître)
- 9) D.R. TREE, W. LEIDENFROST
8^e Conférence Internationale sur la Conductivité Thermique Purdue,
Lafayette, Indiana Octobre 1968
- 10) J.M. LENOIR, E.W. COMINGS
Chem. Eng. Progress 47, 223 (1951)
- 11) F.R. KRAMER, E.W. COMINGS
J. Chem. Eng. Data 5, 462 (1960)
- 12) N.B. VARGAFTIK, A.A. TARZIMANOV
Teploenergetika 7, 12 (1960) ibid 6, 5 (1961)
- 13) N.B. VARGAFTIK
Rapport à la Septième Conférence Internationale sur les Propriétés
de la Vapeur d'Eau, Tokyo , Septembre 1968
- 14) N.V. TSEDERBERG, V.N. POPOV, N.P. MOROSOVA
Teploenergetika 7, 82 (1960)
- 15) N.V. TSEDERBERG, V.N. POPOV
Teploenergetika 5, 61 (1958)
- 16) I.F. GOLUBEV
Teploenergetika 12, 78 (1963)
- 17) P. JOHANNIN
Journal de Recherches , CNRS 43-116(1958)

- 18) P. JOHANNIN, M. WILSON, B. VODAR
Second Symposium on Thermophysical Properties
A.S.M.E. Academic Press 418 (1962)
- 19) S. CHAPMAN, T.G. COWLING
La Théorie Mathématique des Gaz non Uniformes, Cambridge University
Press, Londres et New-York 2nd Ed. 1952
- 20) N.N. BOGOLIUBOV
Etudes en Mécanique Statistique, vol. I- Editeur J. de Boer et
G.E. UHLENBECK, N. M. P. C., Amsterdam 1962
- 21) M.H. ERNST, J.R. DORFMAN, E.G.D. COHEN
Physica 31, 493 (1965)
- 22) S.T. CHOH, G.E. UHLENBECK
Thèse - Univ. de Michigan (1958)
- 23) J. DORFMAN, E.G.D. COHEN
J. Math. Phys. 8, 282 (1967)
- 24) J.V. SENGERS
Phys. Fluids 9, 1685, (1966)
- 25) A. KUNDT, E. WARBURG
Phys. 156, 177 (1875)
- 26) M. CURIE, A. LEPAPE
C.R. Hebd Seances Acad. Sci, Paris 193, 842 (1931)
- 27) A. MICHELS, A. BOTZEN
Physica 18, 602 (1952) ; *ibid.* 22, 121 (1956)
- 28) A. MICHELS, A. BOTZEN, A.S. FRIEDMAN, J.V. SENGERS
Physica 22, 121 (1956)
- 29) K.I. AMIRKHAPOV, A.P. ADAMOV
Teploenergetika 10, 77 (1963)
- 30) G.W. TODD
Proc. Roy. Soc. A 83, 19 (1909)
- 31) J. STEFAN
Wien Ber. 65, 45 (1872)
- 32) F.G. KEYES, D.J. SANDELL
Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs 72, 767 (1950)
- 33) A.J. ROTHMAN, L.A. BROMLEY
Ind. Engng Chem. 47, 899 (1955)
- 34) H. ZIEBLAND, J.T.A. BURTON
Br. J. Appl. Phys. 6, 416, (1955) ; *ibid.* 9, 52 (1958)

- 35) H. CHEUNG, L.A. BROMLEY, C.L. WILKE
A. I. Ch. E. J. 4, 27 (1959)
- 36) R.G. VINES
J. Heat Transfer A.S.M.E. 82, 48 (1960)
- 37) L.A. GUILDNER
J. Res. Natl Bureau Stand. 66 A, 333 (1958)
- 38) N. RICHTER, B.H. SAGE
J. Chem. Engng Data 4, 36 (1959)
- 39) L.T. CARMICHAEL, H.H. REAMER, B.H. SAGE
J. Chem. Engng Data 11, 52 (1966)
- 40) A. EUCKEN
Phys. Z. 12, 1101 (1911); ibid 14, 324 (1913)
- 41) W.J. TAYLOR, H.L. JOHNSTON
J. Chem. Phys. 14, 219 (1946)
- 42) H.L. JOHNSTON, E.R. GRILLY
J. Chem. Phys. 14, 233 (1946)
- 43) N.B. VARGAFTIK, O.N. OLESCHOOK
Teploenergetika 10, 70 (1959)
- 44) N.B. VARGAFTIK, O.N. OLESCHOOK, P.E. BELYAKOVA
Atomnaya Energiya 5, 465 (1959)
- 45) W.G. KANNULUIK, L.H. MARTIN
Proc. R. Soc. A. 144, 496 (1934)
- 46) W.G. KANNULUIK, P.G. LAW
J. Scient. Instrum. 23, 154 (1946)
- 47) W.G. KANNULUIK, E.H. CARMAN
Aust. J. Scient. Res. 4, 305 (1951)
- 48) B.N. SRIVASTAVA, M.P. MADAN
Proc. Natn Inst Sci India 20, 587 (1954)
- 49) S. C. SAXENA
Indian J. Phys. 31, 597 (1957)
- 50) A.K. BARUA
Physica 25, 1275 (1959)
- 51) R.S. GAMBHIR, S.C. SAXENA
Molec. Phys. 11, 233 (1966)
- 52) I.M. GANDHI, S.C. SAXENA
Br. J. Appl. Phys. 18, 807 (1967)
- 53) L.P. FILIPPOV
Prib. Tekh. Eksp. 6, 86 (1957)

- 54) N.C. BLAIS, J.B. MANN
J. Chem. Phys. 32, 1459 (1960)
- 55) V.K. SAXENA, M.P. SAKSENA, S.C. SAXENA
Indian J. Phys. 40, 597 (1966)
- 56) P.J. FREUD, G.M. ROTHBERG
Rev. Sci. Inst. 38, 238 (1967)
- 57) J.V. SENGERS, A. LEVELT-SENGERS
Chem. and Eng. News 46, 104 (1968)
- 58) L. SEIGEL, L.R. WILCOX
Bull. Am. Phys. Soc. 12, 525 (1967)
- 59) J.S. OSMUNDSON, J.A. WHITE
Bull. Am. Phys. Soc. 13, 183 (1968)
- 60) J.S. OSMUNDSON
Thèse Université de Maryland Janvier (1968)
- 61) J. ROBIN, P. DEWASNES, C. MALBOUSE
C. R. Acad. Sci. Paris 250, 3003 (1960)
- 62) R.E. WALKER, N. de HAAS, A.A. WESTENBERG
Physics Fluids 3, 482 (1960)
- 63) E.V. EVANS, C.N. KENNEDY
Nature, London 203, 184 (1964)
- 64) L. GRAETZ
Annalen Phys. Chem. 18, 79 (1883)
- 65) W. NUSSELT
Tech. Mech. Thermodyn. 1, 277 (1930)
- 66) J.L. NOVOTNY, T.F. IRVINE
Trans. A.S.M.E., J. Heat Transfer 5, 125 (1961)
- 67) H. SENEFFEREN
Z. Ang. Physik 5, 33 (1953)
- 68) B. STAHLANE, S. PYK
Tekn. Tidskr. 28, 389 (1931)
- 69) H.L. BURGE, L.B. ROBINSON
Journal of Applied Physics 39, 51 (1968)
- 70) H.S. CARSLAW, J.C. JAEGER
Conduction of Heat in Solids , Second Edition Oxford (1959)
- 71) D.G. BRIGGS, Dissert. Abstract 1162 B, 27 (1966)
- 72) P. GRASSMANN, W. STRAUMANN, F. WIDMER, W. JOBST
Second Symposium on Thermophysical Properties
A.S.M.E., Academic Press 447 (1962)

- 73) M. CALVET
Colloque AFITTAE, Toulouse Novembre 1965
- 74) A. L. LINDSAY, L. A. BROMLEY
Rapport U. C. R. L. 1128 (1951)
- 75) J. F. GOLUBEV, Y. M. NAZIEV
Izvestiya A. N. Azerb SSR Ser. Fiz. Matemat. Tekhn Nauk n°5(1961)
- 76) D. J. COLLINS, W. A. MENARD
Int. J. Heat Mass Transfer 8, 1209 (1965)
- 77) M. R. LAUVER
Physics of Fluids 7, 611 (1964)
- 78) R. A. MATULA
J. Heat Transfer A. S. M. E. 90, 319 (1968)
- 79) A. GAYDON, I. HURLE
" Le tube de choc en chimie physique à haute température"
Reinhold Publishing Corp. New-York p.26 (1963)
- 80) M. CAMAC, R. M. FEINBERG
J. Fluid. Mech. 21, 673 (1965)
- 81) J. A. FAY, D. ARNOLDI
Physics Fluids 11, 983 (1968)
- 82) J. R. PETERSON, C. F. BONILLA
Advances in Thermophysical Properties at Extreme Temperatures
and Pressures, A. S. M. E. (Editeur Gratch) 264, (1965)
- 83) H. W. EMMONS
Physics of Fluids 10, 1125 (1967)
- 84) E. I. ASINOVSKII, E. V. DROKHANOVA, A. V. KIRILLIN, A. N. LAGAR'KOV
Teplofizika Vysokikh Temperatur 5, 739 (1967)
- 85) H. MAECKER, T. PETERS
Zeitsch. Phys. 139, 448 (1954)
- 86) B. LE NEINDRE, P. JOHANNIN, B. VODAR
C. R. Acad. Sci. 258, 2377 (1964)
- 87) B. LE NEINDRE, P. JOHANNIN, B. VODAR
C. R. Acad. Sci. 260, 67 (1965)
- 88) B. LE NEINDRE, R. TUFEU, P. BURY, P. JOHANNIN, B. VODAR
Résultats expérimentaux sur la conductivité thermique de l'eau
liquide et de l'eau lourde liquide jusqu'à 350°C, et leur discussion
7ème Conférence Internationale sur la Vapeur d'Eau, Tokyo
Septembre 1968
- 89) B. LE NEINDRE, P. BURY, R. TUFEU, P. JOHANNIN, B. VODAR
Mesures de la conductivité thermique de la vapeur d'eau jusqu'à
la pression de saturation et la température de 350°C.
7ème Conférence Internationale sur la Vapeur d' Eau- Tokyo
Septembre 1968

- 90- W. FRITZ, H. POLTZ
Int. J. Heat Mass Transfer 5, 307 (1962)
- 91- M. KOHLER
Z. Angew Phys. 18, 356 (1965)
- 92- W. LEIDENFROST
Int. J. Heat Mass Transfer 7, 447 (1964)
- 93- W. LEIDENFROST
7e Conférence Internationale sur les Propriétés de la Vapeur d'Eau
Tokyo , Septembre 1968
- 94- H. KRAUSSOLD
Forsch Gebiete Ingenieurw 5B, 186 (1934)
- 95- G.K. BATCHELOR
Quarterly of Applied Mathematics 3, 209 (1954)
- 96- E.H. KENNARD
Théorie Cinétique des Gaz (Mc Graw-Hill Book Co N.Y.) (1938)
- 97- F.G. KEYES, R.G. VINES
Trans. A.S.M.E. Journal Heat Transfer 87C, 177 (1965)
- 98- J. KESTIN, J.H. WHITELAW
Physica 29, 335 (1963)
- 99- W.G. KANNULUIK, E.H. CARMAN
Proc. Phys. Soc. London 65B, 701 (1952)
- 100- W.F. SCHOTTKY
Z. Electrochem. 56, 889 (1952)
- 101- A.J. ROTHMAN
" Conductivité thermique des gaz à haute température "
U.S.A. E.C. Rept U C R L 2339, 1-115 (1954)
- 102- W.C. GARDINER, Z. SCHAFER
Elektrochem. 60, 588 (1956)
- 103- H. LEHMANN
Chem. Tech. Berlin 9, 530 (1957)
- 104- K. SCHAFER, F.W. REITER
Z. Electrochem. 61, 1230 (1957)
- 105- H. CHEUNG
Conductivité thermique et viscosité des mélanges gazeux
Rapport U.C.R.L. 8230, Université de Californie (1958)
- 106- H. SENFTLEBEN
Z. Angew. Phys. 17, 86 (1964)

- 107- N.B. VARGAFTIK, N.K. ZIMINA
Teplo. Vysok. Temp. 2, 716 (1964)
- 108- R.S. GAMBHIR, S.C. SAXENA
Physica 32, 2037 (1966)
- 109- P. MUKHOPADYAY, A.K. BARUA
Brit. J. Appl. Phys. 18, 1307 (1967)
- 110- F.G. KEYES
Trans. A.S.M.E. 76, 809 (1954)
- 111- F.G. KEYES
Trans. A.S.M.E. 77, 1395 (1955)
- 112- A. UHLIR
J. Chem. Phys. 20, 463 (1952)
- 113- L.D. IKENBERRY, S.A. RICE
J. Chem. Phys. 39, 1561 (1963)
- 114- B.J. BAILEY, K. KELLNER
Physica 39, 444 (1968)
- 115- B. LE NEINDRE, R. TUFEU, P. BURY, P. JOHANNIN, B. VODAR
Etude expérimentale de la conductivité thermique de quelques gaz rares. 8ème Conférence sur la Conductivité Thermique T.P.R.C. Purdue, Lafayette, Indiana (Octobre 1968)
- 116- A.A. WASSERMAN, J.Z. KAZATCHINSKI, V.A. RABINOVITCH
Propriétés physiques de l'air et de ses composants
Académie des Sciences de l'U.R.S.S. édition Science, Moscou 1966
- 117- A. MICHELS, H. WIJCKER, H. WIJCKER
Physica 15, 627 (1949)
- 118- A. LECOCQ
J. Rech. C.N.R.S., 50, 55 (1960)
- 119- J. KESTIN, W. LEIDENFROST
Physica 25, 537 (1959)
- 120- N.V. TSEDERBERG, V.N. POPOV, N.A. MOROSOVA
Propriétés thermophysiques de l'hélium Gozenergoizdat (1961)
- 121- N.B. VARGAFTIK, N.K. ZIMINA
Atomnaya Energiya 19, 300 (1965)
- 122- L.S. ZAITSEVA
Zh. Tekh. Fiz. 29, 497 (1959)
- 123- D.L. TIMROT, A.S. UMANSKI
Teplofizika Vysokikh Temperatur 3, 381 (1965)
- 124- H. GEIER, K. SCHAFER
Allg Wärmetechnik 10, 70 (1961)

- 125- E.A. STOLYAROV, V.V. IPATIEV, V.P. TEODOROVITCH
J. Phys. Ch. USSR 24, 166 (1950)
- 126- N.B. VARGAFTIK, I.D. PARFENOV
J. Exptl Theoret. Phys. USSR, 8, 189 (1946)
- 127- E.U. FRANCK
Z. Elektrochem. 55, 636 (1951)
- 128- J.J.S. BRAIN
Int. J. Heat Mass Transfer 10, 737 (1967)
- 129- A.A. WESTENBERG, N. de HAAS
Phys. of Fluids 5, 266 (1962)
- 130- S.C. SAXENA, G.P. GUPTA, V.K. SAXENA
Huitième Conférence sur la conductivité thermique- Purdue University, Lafayette, Indiana (1968)
- 131- N.B. VARGAFTIK, O.N. OLESHCHOOK
Izv V.T.I. 15, 7 (1946)
- 132- N.B. VARGAFTIK, N.K. ZIMINA
Teplofizika Vysokih Temperatur 2, 869 (1964)
- 133- R.L. NUTTAL, D.C. GINNINGS
J. of N.B.S., 58, 271 (1957)
- 134- A. MICHELS, A. BOTZEN
Physica 19, 585 (1953)
- 135- R.W. CRAIN, R. SONNTAG
J. Chem. Engng Data U.S.A., 12, 73 (1967)
- 136- N. de HAAS, A.A. WESTENBERG
Arm. Techn. Inf. A.G. Report A O, 264 , 544 (1961)
- 137- F.G. KEYES
Amer. Soc. Mech. Engrs Trans. 73, 589 (1951)
- 138- F.G. KEYES
Amer. Soc. Mech. Engrs Trans. 74, 1303 (1952)
- 139- S.K. SCHAFER
Dechema Monograph 32, 61 (1959)
- 140- D.W. STOPS
Ph. D. Thesis Univ. London (1949)
- 141- D.L. TIMROT, N.B. VARGAFTIK
4th World Power Conf. Trans. p. 1642 (1952)
- 142- L.A. GUILDNER
J. Res. Nat. Bur. Standards A. 66, 333 (1962)
- 143- M.P. VUKALOVICH, V.V. ALTOUNIN
Propriétés thermophysiques du gaz carbonique Atomizdat Moscou 1965

- 144- G.C. KENNEDY
Amer. J. Sci. 252, 225 (1954)
- 145- H. SENFTLEBEN
Z. Ang. Phys. 16, 111 (1963)
- 146- W.J.S. SMITH, L.D. DURBIN, R. KOBAYASHI
J. Chem. and Eng. Data 5, 316 (1960)
- 147- D. L. KATZ et coll.
Handbook of Natural Gas Engineering
Mc Graw-Hill Book Company N. Y. (1959)
- 148- L. DEFFET, F. FICKS
Advances in Thermophysical Properties at Extreme Temperature
and Pressure, Purdue A.S.M.E. (1965)
- 149- D.R. DOUSLIN, R.H. HARRISON, R.T. MOORE, J.P. McCULLOUGH
J. Chem. Eng. Data 9, 358 (1964)
- 150- L.T. CARMICHAEL, V. BERRY, B.H. SAGE
J. Chem. Eng. Data 8, 281 (1963)
- 151- P.E. PHILLIPSOM
Phys. Rev. 125, 1981 (1962)
- 152- J. O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS, R.B. BIRD
Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley New-York ed.2(1964)
- 153- R.J. MUNN, F.J. SMITH et E.A. MASON
J. Phys. 42, 537 (1965)
- 154- H.J.M. HANLEY, G.E. CHILDS
Nat. Bur. St. Tech. Note n° 352 (Mars 1967)
- 155- H.J.M. HANLEY, M. KLEIN
Nat. Bur. St. Tech. Note n° 360 (Novembre 1967)
- 156- H.J.M. HANLEY, G.E. CHILDS
Science 159, 1114 (1968)
- 157- H.J.M. HANLEY
Nat. Bur. St. Tech. Note n° 333 (1966)
- 158- J. HILSEN RATH e.a.
Tables of Thermal Properties of Gases Circ. 564 NBS Washington
(1964)
- 159- M. TRAUTZ, H.E. BINKELE
Ann. Physik 5, 561 (1930)
- 160- M. TRAUTZ, R. ZINK
Ann. Physik 7, 427 (1830)
- 161- V. VASILESCO
Ann. Physique 20, 292 (1945)

- 162- J. AMDUR et J. ROSS
Comb. Flame 2, 418 (1958)
- 163- R. DIPIPPPO et J. KESTIN
Proceedings of the Fourth Symposium on Thermophysical Properties
J.R. Moszynski ed. A S M E , N.Y. 304 (1968)
- 164- F.A. GUEVARA, B.B. McINTER, W.E. WAGEMAN
cités dans la référence (147)
- 165- A. EUCKEN
Phys. Z. 14, 324 (1913)
- 166- A.R. UBBELOHDE
J. Chem. Phys. 3, 219 (1935)
- 167- L.T. CARMICHAEL, V. BERRY, B.H. SAGE
J. Chem. Eng. Data, 10,57 (1965)
- 168- B.E. EAKIN
J. Chem. Eng. Data 7, 33 (1962)
- 169- M.P. VUKALOVICH, V.A. KIRILLIN, S.A. REMIZOV, V.S. SILETSKI,
V. N. TIMOFEEV
Propriétés Thermodynamiques des Gaz
Edition d'Etat Scientififico- Technique, Moscou 1953
- 170- E.A. MASON, et L. MONCHICK
J. Chem. Phys. 36, 1622 (1962)
- 171- C.S. WANG CHANG et G.E. UHLENBECK
University of Michigan Report n° CM-681 (1951)
- 172- L. MONCHICK, A. N. G. PEREIRA, E.A. MASON
J. Chem. Phys. 42, 3241 (1965)
- 173- L. MONCHICK, R.J. MUNN, E.A. MASON
J. Chem. Phys. 45, 3051 (1966)
- 174- N.F. SATHER et J.S. DAHLER
J. Chem. Phys. 35, 2029 (1961)
- 175- N.F. SATHER et J.S. DAHLER
J. Chem. Phys. 37, 1947 (1962)
- 176- A. M'HIRSI
Journal de Recherches du C.N.R.S., 64,330 (1963)
- 177- J.G. PARKER
Phys. of Fluids 2, 449 (1959)
- 178- E.A. MASON
J. Chem. Phys. 39, 522 (1963)
- 179- O. REYNOLDS
Phil. Trans. Roy. Soc. B 170, 727 (1880)

- 180- E.A. MASON, R.B. EVANS , G.M. WATSON
J. Chem. Phys. 38, 1808 (1963)
- 181- A.P. MALINAUSKAS
J. Chem. Phys. 44, 1196 (1966)
- 182- S.C. SAXENA, M.P. SAKSENA, R.S. GAMBHIR
Brit. J. Appl. Phys. 15, 843 (1964)
- 183- D. ENSKOG
Svensk Akad Handl 4, 63 (1922)
- 184- J.H. DYMOND, B.J. ALDER
J. Chem. Phys. 45, 2061 (1966)
- 185- F.H. REE, W.E. HOOVER
J. Chem. Phys. 40, 939 (1964)
- 186- S.A. RICE, J.G. KIRKWOOD, J. ROSS , R.W. ZWANZIG
J. Chem. Phys. 31, 575 (1959)
- 187- R.F. SNIDER, C.F. CURTISS
Phys. Fluids 1, 122 (1958)
- 188- H.C. LONGUET-HIGGINS et J.A. POPLE
J. Chem. Phys. 25, 884 (1956)
- 189- R. GOLDMAN, E.A. FRIEMAN
J. Math. Phys. 8, 1410 (1967)
- 190- J.V. SENGERS
Phys. Rev. Letters 15, 515 (1965)
- 191- L.K. HAINES, J.R. DORFMAN , M.H. ERNST
Phys. Rev. 144, 207 (1966)
- 192- H.J. HANLEY, R.D. Mc CARTY, J.V. SENGERS
J. Chem. Phys. 15, 857 (1969)
- 193- D.K. HOFFMAN et C.F. CURTISS
Phys. Fluids 7, 1887 (1964) *ibid* 8, 667 (1965)
- 194- D.K. HOFFMAN et C.F. CURTISS
Phys. Fluids 8, 890 (1965)
- 195- J.O. HIRSCHFELDER
Propriétés optiques et acoustiques des fluides comprimés et actions
intermoléculaires. Colloques Internationaux du C.N.R.S., Bellevue
(France) Juillet (1957)
- 196- D.E. STOGRYN et J. O. HIRSCHFELDER
J. Chem. Phys. 31, 1531 (1959) *ibid* 33, 942 (1960)
- 197- S.K. KIM, G.P. FLYNN, J. ROSS
J. Chem. Phys. 43, 4166 (°1965)

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

9, QUAI SAINT BERNARD - PARIS V

SERVICE DE LA SCOLARITÉ

Bureau des Enseignements du 3^e Cycle

TÉLÉPHONE : 338-25-25 - P

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : D'ÉTAT
THESE DE : ES SCIENCES PHYSIQUES

Nom : LE WEIDNER

Prénoms : Bernard

SUJETS

1ère THESE : Contribution à l'étude expérimentale de la conductivité
thermique de quelques fluides à haute température et à haute pression.

2e THESE (Propositions faites par la Faculté) : Problèmes du rayonnement
des flammes industrielles.

Vu et approuvé

Paris, le 1^{er} Juillet 1969

Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Paris

Vu et permis d'imprimer

Paris, le

Le Recteur de l'Académie
de Paris

Jean ROCHE



Marc ZAMANSKY

[Signature]

